

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL MENGOTTI CHARIN

Equilíbrio de Fases do DMF e NMP em Propano

Curitiba

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL MENGOTTI CHARIN

Equilíbrio de fases do DMF e NMP em Propano

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química – PPGEQ
– Área de Concentração em Termodinâmica
Aplicada - Setor de Tecnologia, Universidade
Federal do Paraná, como parte das exigências
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr Papa Matar Ndiaye

Co-orientador: Prof. Dr José Vladimir de Oliveira

Curitiba

2010

AGRADECIMENTOS

A minha família por todo o apoio durante a realização deste trabalho. A Denise pelo apoio e compreensão em momentos de ausência.

Ao todo o pessoal do PPGEQ 2008: Rodrigo, Bruna, Barbara, Alecssandro entre outros. A Franciele pelo aprendizado.

Ao Prof. Papa pelas matérias ministradas e pela oportunidade, sem igual, concedida.

A todo o pessoal do laboratório de termodinâmica da URI em Erechim.

A Irede Dalmolim, pela enorme ajuda com os experimentos.

Ao Prof. Vladimir por toda a paciência, atenção e confiança.

A URI-Erechim, por ceder o excelente laboratório de termodinâmica.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A UFPR e o PPGEQ.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 01 |
| 1.1 OBJETIVO | 03 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 05 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 17 |
| 3.1 MATERIAIS | 17 |
| 3.2 APARATO EXPERIMENTAL | 17 |
| 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 22 |
| 3.4 VALIDAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL | 24 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 26 |
| 4.1 SISTEMA PROPANO – DMF | 27 |
| 4.1.1 Comentário | 35 |
| 4.2 SISTEMAS PROPANO – DMF – METANOL | 35 |
| 4.2.1 Sistema Propano – DMF – metanol com Razão Molar DMF/Metanol (1:1) | 35 |
| 4.2.2 Sistema Propano – DMF – metanol com Razão Molar DMF/Metanol (2:1) | 39 |
| 4.3 SISTEMA PROPANO – NMP | 44 |
| 4.4 SISTEMAS PROPANO – NMP – METANOL | 52 |
| 4.4.1 Sistema Propano – DMF – metanol com Razão Molar NMP/Metanol (1:1) | 52 |
| 4.4.2 Sistema Propano – DMF – metanol com Razão Molar NMP/Metanol (2:1) | 56 |
| 4.5 COMPARATIVO ENTRE OS SISTEMAS PROPANO – DMF E PROPANO – NMP | 61 |
| 4.6 CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS PROPANO – DMF E PROPANO – NMP DE ACORDO COM VAN KONYNENBURG E SCOTT (1980) | 64 |
| 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES | 65 |
| REFERÊNCIAS | 66 |

1. INTRODUÇÃO

Nitrogênio e enxofre são encontrados nos petróleos crus usados por refinarias de todo o mundo. A queima dos combustíveis produzidos a partir desses petróleos gera poluentes como SO_2 e NO_x , a menos que o nitrogênio e o enxofre sejam previamente removidos. Na refinaria, a remoção desses compostos ocorre num processo de tratamento com hidrogênio, o hidrotratamento.

Hoje em dia, o hidrotratamento tem sido o processo mais usado para a remoção de contaminantes de quase todos os combustíveis fósseis manufaturados. O diesel, por exemplo, tem o enxofre removido pelo hidrogênio, na presença de catalisador, no processo de hidrodessulfurização (HDS). Entretanto, sabe-se que a presença dos compostos nitrogenados afeta negativamente o processo de HDS, pois retardam a reação de dessulfurização e elevam o custo do processo (WHITEHURST *et al.*, 2000). A legislação ambiental vem se tornando cada vez mais restritiva e exige que contaminantes, tais como os citados, sejam removidos dos combustíveis. O processo de HDS sozinho não tem conseguido satisfazer tais exigências, além de se tornar bastante oneroso.

Dessa forma, torna-se necessária à remoção dos nitrogenados para que se alcancem, mais facilmente, menores teores de enxofre na unidade de HDS. Uma etapa de remoção de compostos de nitrogênio, preliminar ao processo de HDS, prevê ainda outros benefícios à refinaria: i) o diesel produzido terá menos cor e uma melhor estabilidade de estocagem; ii) na unidade de HDS haverá menor consumo de hidrogênio, menores tempos de residência e produtos com menores teores de aromáticos poli-nucleares (WIWEL *et al.*, 2000).

Os óleos crus, geralmente, contêm baixos níveis de compostos orgânicos nitrogenados (0,1–2%), mas o conteúdo de nitrogênio cresce com o aumento do ponto de ebulição da fração do óleo (LI *et al.*, 1992). Sendo assim, o conteúdo de nitrogênio no óleo varia consideravelmente, estando a maior parte, concentrada nas frações pesadas e em produtos residuais. A Tabela 1.1 relaciona o tipo de óleo com o teor de nitrogênio em peso (BOWMAN, 1980).


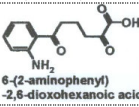

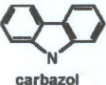



TABELA 1.1 - VARIAÇÃO DO TEOR DE NITROGÊNIO COM AS FRAÇÕES DO PETRÓLEO REFINADO

| Fração do petróleo | Temperatura de Fracionamento | Teor de N (% em peso) |
|--------------------|------------------------------|-----------------------|
| Óleo cru | - | 0,65 |
| Destilados leves | Abaixo de 200 °C | 0,07 |
| Destilados pesados | 250 - 400 °C | 1,40 |
| Asfaltenos | Acima de 400 °C | 2,30 |

FONTE: Bowman (1980)

Os compostos de nitrogênio presentes no petróleo podem ser divididos em quatro classes químicas diferentes: aminas alifáticas, anilinas e dois grupos de compostos heterocíclicos, pirrólicos e piridínicos (Tabela 1.2). A maior parte dos nitrogenados, em frações pesadas de petróleo, está presente como aromáticos heterocíclicos com múltiplos anéis, derivados de quinolina, acridina, indol, carbazol e benzocarbazol (WIWEL *et al.*, 2000).

TABELA 1.2 – CLASSES QUÍMICAS DE COMPOSTOS DE NITROGÊNIO PRESENTES NO PETRÓLEO

| Compostos de Nitrogênio | Estrutura |
|---|--|
| Aminas alifáticas | $(CH_3)_2 - NH$ |
| Anilinas |    |
| Pirrólicos (anel aromático de cinco membros) |   |
| Piridínicos (anel aromático de seis membros) |   |

FONTE: Oliveira (2004)

Vários compostos foram propostos como solventes extrativos para a remoção dos compostos nitrogenados do petróleo (LEE *et al.*, 1986, LEE *et al.*, 1987), mas apenas alguns deles têm amplo uso industrial como é o caso do DMF e do NMP. Estes são solventes altamente seletivos e possuem um ponto de ebulição relativamente baixo. Um dos problemas relatados no uso do DMF e

NMP é a formação de azeótropos de mínima temperatura com hidrocarbonetos de 6 a 8 átomos de carbono, causando perdas significativas de solventes. O procedimento tradicional para quebra destes azeótropos é a injeção de vapor num ponto acima da alimentação do solvente. O uso de vapor para quebra dos azeótropos resulta em operações unitárias adicionais para recuperar o DMF e o NMP da água. Nos últimos anos um processo que vem ganhando espaço em vários ramos industriais é a extração utilizando um fluido comprimido em condições próximas do seu ponto crítico como solvente. Quando comparado com um solvente líquido, um fluido nessas condições apresenta uma densidade similar, mas tem a vantagem de provocar uma taxa de transferência de massa comparável aquela encontrada em gases (DIXON e JOHNSTON, 1997). Adicionalmente, o uso de fluido comprimido, tal como o propano pode ajudar a quebrar os azeótropos acima mencionados.

O projeto e a otimização de um processo de extração à alta pressão, requer informações sobre comportamento de fase da mistura (SABIRZYANOV *et al.*, 2001). Dados de equilíbrio de fases são fundamentais para determinar variáveis de processo tais como solubilidade e seletividade. O conhecimento dessas variáveis ajudam a projetar um melhor arranjo para o equipamento (BRUNNER *et al.*, 1994).

O uso de misturas Propano - DMF e Propano - NMP na presença ou não de metanol, como solvente de extração de compostos nitrogenados, depende do conhecimento do comportamento de fase destas misturas. O levantamento dos envelopes de fases, em diversas condições de temperatura, pressão e composição, constitui o principal foco deste trabalho, o qual visa contribuir no desenvolvimento de novas tecnologias de processamento de frações pesadas do petróleo, produzindo informações experimentais relevantes. É importante salientar que os dados apresentados neste trabalho são inéditos.

1.2 OBJETIVO

O presente trabalho se insere numa linha de pesquisa mais ampla, que visa o estudo e a compreensão do comportamento de fases a altas pressões de sistemas contendo frações pesadas do petróleo. Especificamente, este trabalho tem como objetivo medir dados de comportamento de fases dos

sistemas binários Propano - DMF, Propano - NMP e dos sistemas ternários, Propano - DMF/Metanol e Propano - NMP/Metanol.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre equilíbrio de fases a altas pressões, incluindo os tipos de diagramas de fases encontrados em sistemas binários. O capítulo termina com uma consideração sobre aspectos e propriedades dos sistemas investigados.

O Capítulo 3 apresenta uma descrição detalhada do aparato e do procedimento experimental empregado. O capítulo termina com os resultados de validação da unidade experimental.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos para os sistemas investigados neste trabalho. Uma discussão destes resultados é feita em termos de comparação dos diversos sistemas e da influência da adição de metanol sobre a região de imiscibilidade líquido – líquido.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As aplicações da tecnologia de fluidos pressurizados para efeitos de separação e purificação, dizem respeito a misturas de fluidos assimétricas do ponto de vista do tamanho molecular. O solvente consiste em moléculas pequenas e simples, que na temperatura e pressão ambiente são gasosas, enquanto os solutos são moléculas mais complexas e menos voláteis. As condições de temperatura e pressão de misturas de fluidos pressurizados utilizados em aplicações industriais são geralmente bem próximas do ponto crítico do solvente. Este fato resulta em um complexo comportamento de fases destas misturas (KIRAN *et al.*, 2001). O elevado potencial de solubilização, quando comparado com o dos gases, que os solventes apresentam quando se encontram em condições próximas ao ponto crítico é o principal fator de interesse da indústria química, farmacêutica e de alimentos no uso destes fluidos. O sucesso da tecnologia de fluidos pressurizados depende em grande parte do estudo e na compreensão das variadas e complexas transições de fases comumente observadas. Neste capítulo é apresentada uma breve revisão da literatura sobre os diferentes tipos de diagramas de fases a alta pressão. O capítulo termina com uma discussão a respeito de elementos dos sistemas investigados neste trabalho.

Nas regiões de alta pressão, os fluidos comprimidos apresentam densidades parecidas com as de líquidos, o que permite solubilizar grandes quantidades de soluto. Adicionalmente, em temperaturas próximas da temperatura crítica, os fluidos apresentam uma alta difusividade molecular e uma baixa viscosidade, o que lhes conferem boas qualidades de transporte. A solubilidade de determinados solutos nas vizinhanças do ponto crítico de um solvente freqüentemente tem uma relação exponencial com a densidade e como consequência, uma pequena variação na pressão, muda substancialmente a solubilidade. Essa mudança nas condições de homogeneidade só pode ser explicada pelo comportamento de extrema não idealidade termodinâmica das misturas (BERTUCO e VETTER, 2001).

As propriedades termodinâmicas da mistura normalmente são expressas em termos de coordenadas pressão, temperatura e composição, com as projeções Pressão *versus* Temperatura, Temperatura *versus* Composição e

Pressão *versus* Composição. Dados experimentais de pressão, volume e composição são raros devido à dificuldade de mensurar as densidades dos fluidos a altas pressões (ROWLINSON e SWINTON, 1982). Esta dificuldade experimental tem levado a uma preferência em determinar pressões e temperaturas experimentalmente enquanto, a densidade é obtida através de um modelo apropriado que correlacionam as medidas de equilíbrio (LATCHER, 1978).

Na literatura, a termodinâmica de equilíbrio de fases a altas pressões é relatada (BENDER *et al.*, 2008; HEGEL *et al.*, 2006; ROVETTO *et al.*, 2005) para os sistemas de misturas binárias com uma representação nos planos Pressão *versus* Temperatura e Pressão *versus* Composição.

Uma ênfase a visão geral da termodinâmica de equilíbrio de fases a altas pressões é dada para os sistemas de misturas binárias a fim de introduzir uma variedade de transições de fase que não são observadas para fluidos puros (BERTUCO e VETTER, 2001).

A classificação de diagramas de equilíbrios de fases de sistemas binários para altas pressões é dada por van Konynenburg e Scott (1980). Este estudo tem como objetivo determinar as linhas críticas dos sistemas em coordenadas de pressão, temperatura e composição. Os autores utilizaram a equação cúbica de estado de van der Waals para determinar uma variedade de diagramas de fase de misturas fluidas binárias.

As diferenças no comportamento de fase que ocorrem em misturas binárias podem ser qualitativamente discutidas em termos de mudanças nas propriedades termodinâmicas próximas aos pontos críticos. Os diagramas de fase podem ser agrupados pela presença ou não de linhas trifásicas de equilíbrio líquido - líquido - vapor e pela forma como as linhas críticas são conectadas.

Para o entendimento dos vários tipos de diagramas de equilíbrio, alguns conceitos são empregados na literatura. Por exemplo, uma transição do tipo Temperatura Crítica Superior de Solubilidade, mais conhecida como transição do tipo UCST (Upper Critical Solution Temperature), ocorre quando um sistema líquido bifásico torna-se monofásico com o incremento da temperatura a pressão constante, ou seja, a região imiscibilidade líquido - líquido diminui com o aumento da temperatura. As transições do tipo Temperatura Crítica Inferior

de Solubilidade também conhecidas como transição do tipo Lower Critical Solution Temperatures (LCST) ocorrem quando uma mistura monofásica líquida se separa em duas fases líquidas com o incremento da temperatura a pressão constante. Neste caso, um aumento de temperatura provoca um aumento da região de imiscibilidade líquido - líquido. As transições do tipo UCST e LCST são delimitadas por pontos críticos terminais. A existência de transições de fases do tipo UCST e do tipo LCST pode ser diretamente interpretada pela assimetria molecular (FOLIE e RADOZ, 1995). Em baixas temperaturas e altas pressões, as interações entre moléculas semelhantes (solvente - solvente e soluto - soluto) são mais fortes que as interações soluto - solvente (FOLIE e RADOSZ, 1995). Como resultado, o sistema se divide em duas fases líquidas distintas. À medida que aumenta a temperatura as interações solvente - soluto ficam mais fortes e a temperatura limite em que as duas fases líquidas podem coexistir é chamada de Ponto Crítico Terminal Superior mais conhecido como Upper Critical End Point (UCEP). Em temperaturas próximas a temperatura Crítica do Solvente, existe o efeito do volume livre do solvente. Este efeito tem como consequência uma movimentação mais rápida das moléculas de solvente que tendem a se separar da solução e constituir uma segunda fase líquida. A menor temperatura que corresponde ao surgimento desta segunda fase é chamada de Ponto Crítico Terminal Inferior (LCEP).

A Figura 2.1 mostra de maneira simplificada os tipos de diagramas de acordo com a classificação de van Konynenburg e Scott, com a exceção do Tipo VI que foi proposto posteriormente ao trabalho de van Konynenburg e Scott.

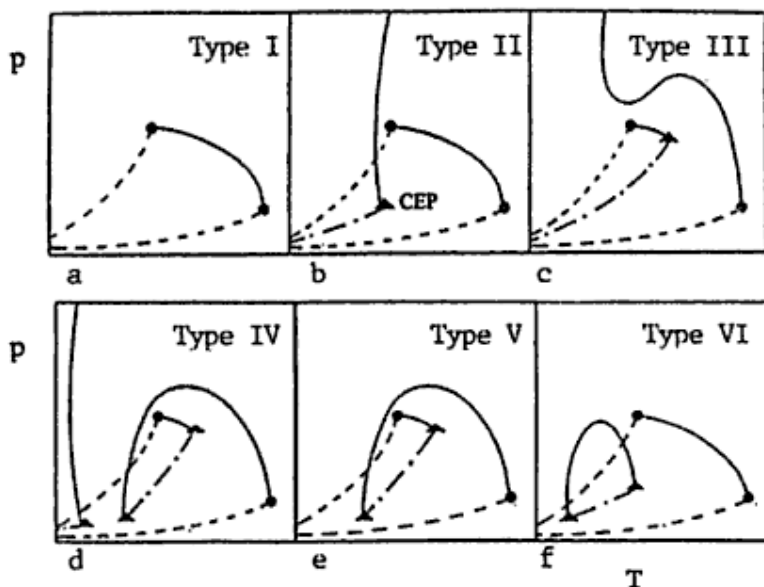


FIGURA 2.1 - DIAGRAMAS P-T DE LINHAS CRÍTICAS, LINHAS DE EQUILÍBRIO LLV E PRESSÃO DE VAPOR DOS COMPONENTES PUROS PARA SISTEMAS BINÁRIOS

FONTE: KIRAN e BRENNECKE (2001)

Os próximos parágrafos apresentam uma descrição mais profunda dos tipos de diagramas de acordo com esta classificação.

O Tipo I é o comportamento mais simples que pode ocorrer. Uma linha crítica une os pontos críticos dos dois componentes puros. As condições usuais nas quais uma mistura binária se ajusta ao comportamento do tipo I, caracterizado pela linha crítica contínua e a ausência de imiscibilidade líquido - líquido, são que as duas substâncias devem ser quimicamente semelhantes e ou possuir propriedades críticas de mesma magnitude. Raramente, substâncias polares fazem parte dessa classificação (ROWLINSON e SWINTON, 1982). Metano - Etano, Dióxido de Carbono - Butano e Benzeno - Tolueno são exemplos típicos de misturas que apresentam esse comportamento (KONYNENBURG E SCOTT, 1980).

Diagramas do Tipo II diferenciam do Tipo I por apresentar uma linha crítica adicional correspondente ao equilíbrio líquido - líquido a baixas

temperaturas, ou seja, uma curva de transição do tipo UCST com um ponto crítico terminal superior. Alguns exemplos de sistemas do Tipo II são n-Pentano - Nitrobenzeno, Dióxido de Carbono – n-Octano e Dióxido de Carbono - 2-Octanol (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

Quando a imiscibilidade entre os dois componentes da mistura binária é suficientemente grande, as localizações dos pontos críticos de mistura líquido - líquido mudam para temperaturas mais altas e, eventualmente a curva crítica líquido - líquido interage com a curva crítica gás - líquido. Quando isso acontece, o diagrama não apresenta uma linha crítica unindo os pontos críticos dos dois componentes. Isso ocorre, por exemplo, em diagramas do Tipo III como mostrado na Figura 2.2. Uma linha crítica partindo do ponto crítico do composto mais pesado e segue para pressões infinitas. Outra linha crítica parte do ponto crítico do componente 1 e termina no UCEP.

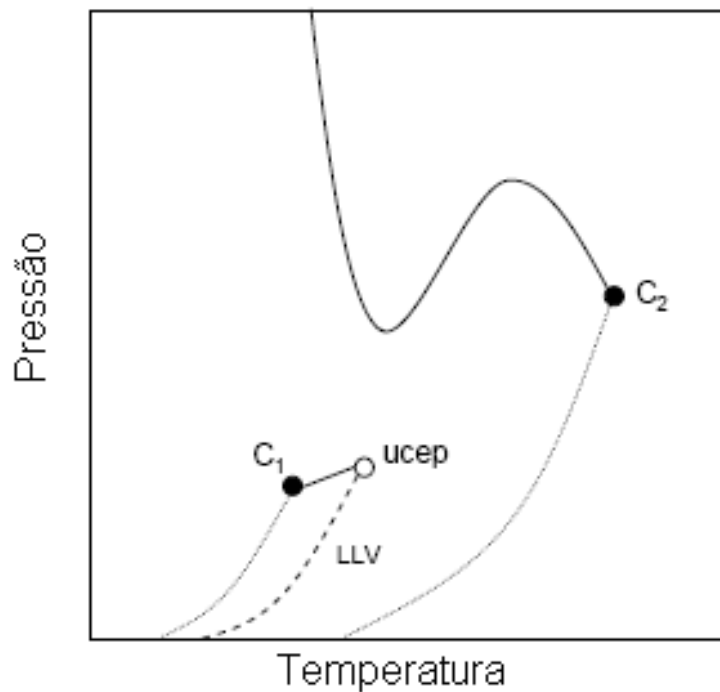


FIGURA 2.2 - DIAGRAMA DO TIPO III

FONTE: Arce-Castillo (2005)

Misturas de hidrocarbonetos leves e substâncias polares apresentam muito freqüentemente diagramas deste tipo (ROWLINSON e SWINTON, 1982).

Alguns exemplos de sistemas que apresentam comportamento do tipo III são $\text{CO}_2 - \text{nC}_{13}$, Metano – Amônia e Água – Propano (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

Nos diagramas de fase do Tipo IV, a linha crítica que parte do componente 2 não segue para pressões infinitas como no Tipo III, mas intercepta a linha trifásica e a divide em duas regiões líquido - líquido intercalado por uma transição líquido - vapor como mostrado na Figura 2.3.

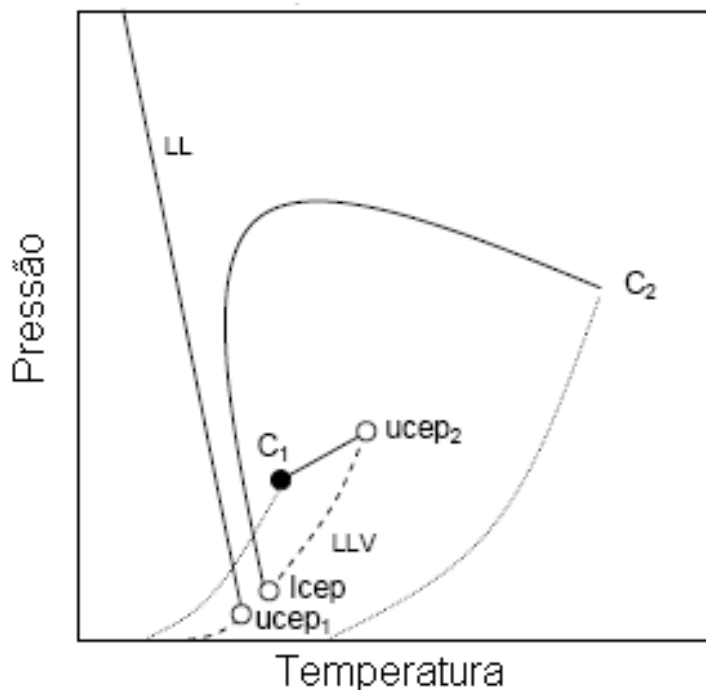


FIGURA 2.3 - DIAGRAMA DO TIPO IV

FONTE: Arce-Castillo (2005)

Exemplos típicos de diagramas do Tipo IV são os sistemas envolvendo algum solvente de baixo peso molecular como eteno e propeno com polímeros. Os sistemas envolvendo óleo de mamona em propano e butano apresentam também este tipo de comportamento (NDIAYE *et al.*, 2006).

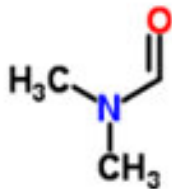
O Tipo V difere do Tipo IV pela ausência de uma linha crítica líquido - líquido nas regiões de baixa temperatura. As primeiras descobertas de misturas que tinham comportamento do Tipo V foram os sistemas: Etano – Etanol, 1-Propanol e 1-Butanol. Mais tarde surgiram outros exemplos como Dióxido de

Carbono - 2-nitrofenol, Etano - 1,3,5 Triclorobenzeno e Etano - 1,4-Diclorobenzeno (ROWLINSON e SWINTON, 1982).

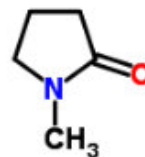
Os diagramas do Tipo VI são caracterizados por duas linhas críticas: Uma conecta os pontos críticos dos componentes da mistura, outra conecta o UCEP com o LCEP. É a presença do LCEP que distingue o tipo II do tipo VI.

Este tipo de comportamento de fase é encontrado em misturas binárias onde, as moléculas dos componentes possuem ligações do tipo ponte de hidrogênio, por esta razão, vários sistemas aquosos pertencem a este grupo.

Existem outros tipos de diagramas descobertos recentemente através de equações de estado mais robustas e teoricamente mais fundamentados (WANG, 2002). Como pode ser observado, misturas binárias sob alta pressão podem apresentar um comportamento de fase bastante complexo. Este fato justifica em parte porque a extração com fluido comprimidos, apesar de possuir vantagens bem conhecidas quando comparados as técnicas convencionais de extração, não tem sido empregados na indústria. Por outro lado, o desenvolvimento tecnológico aliado ao surgimento de normas ambientais cada vez mais rígidas, faz com que a tecnologia de extração com fluidos pressurizados seja uma alternativa segura e economicamente competitiva. Mais especificamente na área de produção e processamento de petróleo, o uso de fluidos comprimidos tem encontrado grandes aplicações como, por exemplo, a injeção de CO_2 em poços de petróleo ou ainda a desasfaltação a propano (LIU *et al.*, 1999). Por outro lado, a descoberta de novos campos com petróleo de alto grau API faz com que as frações pesadas do óleo cru sejam expressivas, aumentando bastante a carga de FCC. A Figura 2.4 mostra um esquema global do processo de refino.



Molécula de DMF



Molécula de NMP

FIGURA 2.5 - FORMULA MOLECULAR DO DMF E DO NMP

FONTE: <www.emolecules.com>

O DMF é um líquido ligeiramente amarelo, com baixo ponto de ebulição e o odor característico das aminas. É completamente miscível em água e muitos compostos orgânicos, mas não em hidrocarbonetos alifáticos.

O DMF é um poderoso solvente polar para sais, gases e compostos com elevado peso molecular. O pequeno tamanho de sua molécula, a elevada polaridade, a facilidade na formação de complexos e a estabilidade são alguns fatores que lhe conferem esta característica.

Por ser compatível com polímeros polares, este solvente tem uma grande importância na produção de fibras, películas e revestimento de superfície. Na indústria farmacêutica tem uma grande importância na produção de vitaminas e hormônios. Na indústria do petróleo o DMF é utilizado na extração de compostos aromáticos e na recuperação de ácido sulfônico de frações do petróleo.

As características do NMP são muito similares as do DMF, trata-se de um poderoso solvente polar de baixa volatilidade. É um líquido incolor, altamente estável e com odor característico das aminas. Solúvel em água e vários compostos orgânicos, e assim como o DMF também não é solúvel em hidrocarbonetos alifáticos em condições de temperatura e pressão ambiente. O NMP tem amplo uso na indústria química como solvente de polímeros, aditivo em tintas e vernizes, solvente farmacêutico e agente de limpeza industrial. Na indústria petroquímica o NMP é utilizado em processos extrativos de alto grau de pureza, separando compostos aromáticos de misturas de hidrocarbonetos. Também é utilizado como removedor de compostos sulfurados em misturas de

gases. Como mencionado anteriormente, tanto o DMF, quanto o NMP são empregados na indústria do petróleo para remoção de compostos aromáticos e nitrogenados. O processo empregado para tal fim é a extração líquido – líquido ou a destilação extrativa. Nos trabalhos de Blanco *et al.*, 1997, Blanco *et al.*, 2002, Al-Jimaz *et al.*, 2009, Fandary *et al.*, 2005, Domanska *et al.*, 2005, dentre outros, o estudo comportamento de fases a baixa pressão de misturas contendo DMF e NMP com frações de petróleo é reportado com o objetivo de contribuir para pesquisas na área.

Na literatura, existem poucos dados experimentais a altas pressões que mencionam sistemas envolvendo DMF ou NMP. Duran-Valência (2002) obteve dados de equilíbrio de fase para o sistema Etileno - DMF e Etano - DMF até 180 bar na faixa de 260 – 315 K. A principal idéia foi obter dados de equilíbrio de fases, úteis na utilização do DMF como co-solvente em um processo de extração supercrítica.

Segundo o autor, o diagrama Etano - DMF pertence ao Tipo II da classificação de van Konynenburg e Scott, ou seja, caracteriza-se pela imiscibilidade líquido - líquido a temperaturas menores que a temperatura crítica do componente mais volátil. Já o sistema Etileno - DMF pertence ao Tipo I, caracteriza-se por uma única linha crítica que conecta em forma continua os pontos críticos dos componentes puros.

Peters *et al.* (1995) obtiveram dados de equilíbrio de fases a altas pressões analisando CO₂, Etano e Eteno com diversos solventes polares. A justificativa do trabalho foi utilizar dados termodinâmicos para avaliar a viabilidade do uso dos envolvidos em um processo de cristalização de sólidos orgânicos que ocorre em condições próximas das condições críticas do solvente. Os dados levantados para os sistemas usando CO₂ como solvente mostram importância, visto que o DMF foi um dos solventes testados.

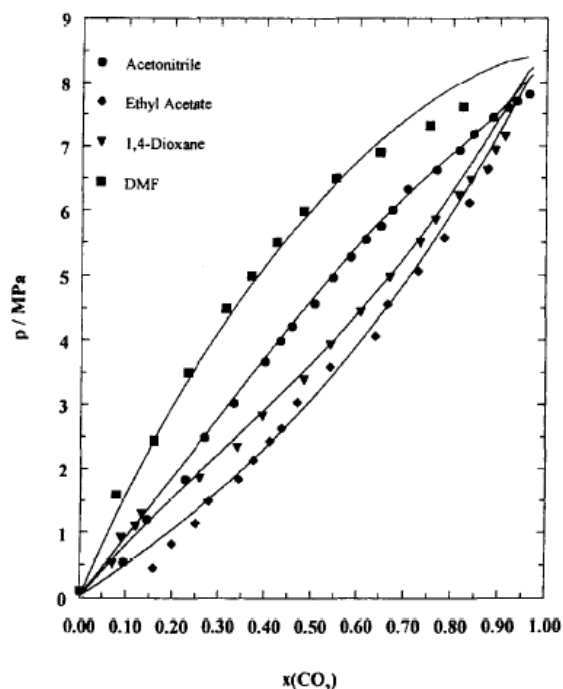


FIGURA 2.6 - DIAGRAMA DE FASE DE SISTEMAS COM CO_2 E DIVERSOS SOLVENTES POLARES

FONTE: Peters (1995)

Como pode ser observado na Figura 2.6, apesar de possuir uma massa molecular menor do que outros solventes, o DMF mostrou-se menos solúvel em CO_2 . Neste caso os efeitos da assimetria molecular provocada pela diferença de polaridade são mais importantes que os efeitos do tamanho molecular. O efeito da polaridade sobre o comportamento de fases em altas pressões vem sendo amplamente investigados nos últimos anos. Schwarz *et al.* (2008) estudou a influência de grupos funcionais terminais no equilíbrio de fases a altas pressões de compostos orgânicos com moléculas de cadeia longa em propano. Cinco substâncias, todas contendo quatorze átomos de carbono em suas moléculas, de diferentes funções químicas, foram testadas, sob as mesmas condições. Teoricamente, a temperatura constante, os pesos moleculares definiriam quem teria uma pressão maior no ponto de bolha. Os autores observaram que diferentemente do esperado, o derivado éster, mesmo tendo peso molecular maior quando comparado ao ácido carboxílico, apresentou uma pressão de transição menor, ou seja, maior solubilidade no propano. O ácido carboxílico tem uma polaridade maior que o derivado éster,

isso cria uma repulsão maior ao propano, causando maior imiscibilidade. Os resultados demonstram que o aumento da temperatura, neste caso, aumenta o efeito da polaridade, deixando os pontos de equilíbrio mais distantes. Radosz *et al.* (1994) estudaram o equilíbrio de fases do poliisobutileno com diversos solventes a baixas e altas pressões. Uma comparação foi realizada entre o propano e o éter dimetílico. Embora os dois solventes apresentem tamanho, pressão de vapor e pressão crítica similar, eles diferem na polaridade. O propano é apolar e o dimetileter é polar. Os resultados demonstraram que em temperaturas superiores a 398,15 K, os pontos de equilíbrio coincidem. Já a temperaturas inferiores, a influência da polaridade confere ao sistema Dimetiléter - Polímero uma alta imiscibilidade.

Brunner (1985) destaca um comportamento curioso que ocorre em sistemas de séries homologas de alcoóis. Um aumento no peso molecular acarreta uma diminuição na polaridade e por causa disto um álcool mais pesado acaba sendo mais solúvel em determinados tipos solventes.

Na análise destes casos é possível concluir que a polaridade e o peso molecular são determinantes na miscibilidade de um dado sistema de equilíbrio. No entanto, as condições de homogeneidade não são funções “comportadas” destes dois parâmetros, a polaridade causa diferentes tipos de comportamentos quando é encontrada em moléculas de cadeia grande ou moléculas de cadeia pequena. Além de sua influência variar de forma não uniforme com a temperatura (SCHWARZ *et al.*, 2008; RADOSZ *et al.*, 1994).

Dados de equilíbrio de fases a altas pressões envolvendo o NMP são escassos na literatura. Rajasingaam *et al.* (2004) apresentaram dados de equilíbrio líquido - vapor a altas pressões para o sistema CO₂ - NMP entre 298 e 318 K. Os dados gerados neste trabalho foram utilizados por Della Porta *et al.* (2006) na proposta de uma nova técnica de limpeza a alta pressão para a indústria gráfica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, é apresentada a descrição do aparato experimental empregado e do procedimento adotado para levantar dados de equilíbrio de fases dos sistemas investigados. O capítulo começa com a apresentação da procedência e propriedades dos sistemas investigados e termina com os testes de validação da unidade experimental usando metanol e propano.

3.1 MATERIAIS

As Tabelas 3.1 e 3.2 mostram respectivamente as especificações dos materiais utilizados nos experimentos e as propriedades físico-químicas destes materiais.

TABELA 3.1 – PROCEDÊNCIA E PUREZA DOS MATERIAIS EMPREGADOS NESTE TRABALHO

| Composto | Procedência | Pureza |
|----------|--------------------|--------|
| Propano | White Martins S.A. | 99,5% |
| Metanol | Vetec S.A. | 99,8% |
| DMF | Vetec S.A. | 99,8% |
| NMP | Vetec S.A. | 99% |

TABELA 3.2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS EMPREGADOS NESTE TRABALHO

| | Propano | Metanol | DMF | NMP |
|---------------------|---------|---------|--------|--------|
| P_c (bar) | 42,48 | 80,84 | 44,2 | 45,2 |
| T_c (K) | 369,83 | 512,5 | 649,6 | 721,6 |
| ω | 0,1523 | 0,5658 | 0,3177 | 0,3733 |
| PM (g/gmol) | 44,1 | 32,04 | 73,1 | 99,134 |
| Momento Dipolar (D) | x | 1,7 | 3,79 | 3,75 |
| Cost. Dielétrica | 1,62 | 32,63 | 37,06 | 32,58 |

Fonte: Reid, 1987; Peters, 1995; Rajasigaam, 2004; Abboud, 1999.

3.2 APARATO EXPERIMENTAL

O esquema experimental utilizado neste trabalho é mostrado na Figura

3.1.

C1) Cilindro de Solvente. Serve para armazenamento do solvente empregado nos experimentos;

BS) Bomba de alta pressão (ISCO 260D). Para a medida de equilíbrio de fases através do método estático-sintético, é necessário um dispositivo que permita a quantificação da massa de fluido deslocado, para efeito de alimentação do solvente, e que sirva para manipular a pressão do sistema. Bombas do tipo seringa encaixam-se perfeitamente neste contexto, pois possuem um cilindro interno conectado a um esquema de controle automático do fluxo e da pressão. O cilindro da bomba é encamisado, o que permite manter a temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho de recirculação;

CE) Célula de equilíbrio de fase a alta pressão. A célula é construída em aço inox 316-L, possui um diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 146,5 mm. No interior da célula existe um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. O pistão é construído em aço inox e possui dois anéis de buna N para perfeita vedação. O volume máximo da célula de equilíbrio é de 28,5 ml. As Figuras 3.2 e 3.3 mostram respectivamente a célula de equilíbrio e o pistão.



FIGURA 3.2 – CELULA DE EQUILÍBRIO EMPREGADA NESTE TRABALHO
FONTE: Ndieye (2004)

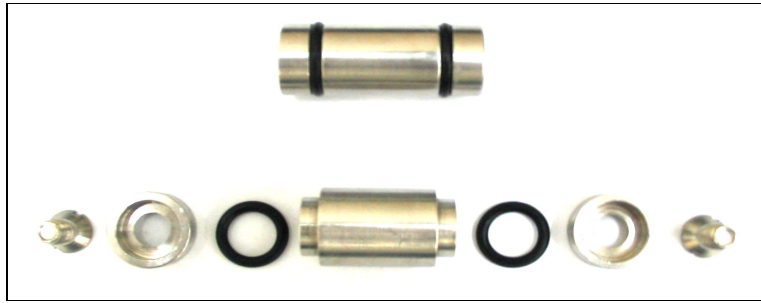


FIGURA 3.3 – DETALHES DO PISTÃO UTILIZADO PARA MUDAR A PRESSÃO NO INTERIOR DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO
 FONTE: Ndieye (2004)

JS e Janela Frontal) A célula possui duas janelas de safira, uma frontal e uma lateral, que permitem a visualização no interior da célula de equilíbrio. A vedação dessas janelas é feita por anéis de borracha, teflon ou cobre. Para temperaturas mais baixas (temperatura ambiente) é mais indicado o uso de anéis de teflon e/ou borracha; para temperaturas elevadas (superiores a 70 °C) os anéis de teflon podem deformar e causar vazamentos no sistema e/ou trincas nas janelas, colocando em risco a operação do equipamento. Desta forma, recomenda-se o uso de anéis de cobre ou até mesmo de teflon mais resistentes. Toda a discussão acima (posição da janela/anéis e material dos anéis) vale tanto para o visor frontal como para o lateral. A Figura 3.4 mostra o esquema de vedação das janelas.

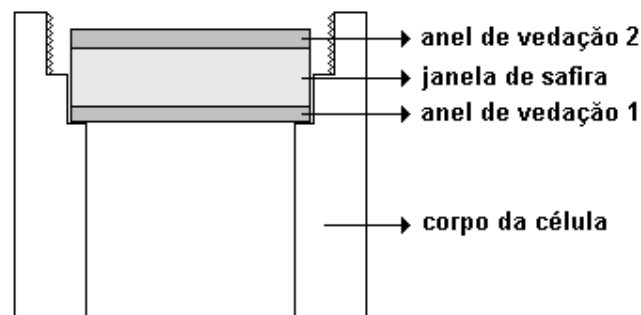


FIGURA 3.4 – ESQUEMA DE VEDAÇÃO DAS JANÉLAS
 FONTE: Ndieye (2004)

Neste trabalho, para a janela frontal, foi utilizado um anel de teflon na posição do anel de vedação 1 e um anel de cobre na posição do anel de vedação 2. Para a janela lateral, foram utilizados dois anéis de teflon.

AM) Sistema de agitação. Para acelerar o alcance do equilíbrio, é inserida dentro da célula uma pequena barra magnética coberta com teflon (“peixinho”), acionada por um agitador magnético (Marca VELP – Scientifica) colocado logo abaixo da célula de equilíbrio.

FL) Fonte de luz. Uma lâmpada de luz branca é direcionada para a janela lateral da célula possibilitando uma boa visualização das transições de fase.

TP e MP) Sistema para monitoramento da pressão. Um transdutor de pressão absoluto (TP) (Marca SMAR, Modelo LD301 A-5) com faixa de operação de 0-250 bar e precisão de 0,125% (segundo especificação do fabricante) e um (MP), indicador de pressão (Marca Novus) são interligados para garantir um monitoramento da pressão.

V7 e V8) Válvulas métricas. Válvula de Alimentação(V7) (Válvula Agulha, Marca HIP, Modelo 1511AF1). Permite a alimentação do líquido comprimido à célula. A válvula em questão permite uma abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulagem do fluxo de solvente alimentado à célula. Válvula de Descarga (V8) (Válvula Agulha, Marca HIP, Modelo 1511AF1). Da mesma forma também permite um fluxo gradual na descarga do solvente.

V3, V4 e V5) Válvulas esfera. A função das válvulas de esfera é apenas de interromper o fluxo em uma determinada linha. São todas da marca HOKE, Modelo 7155F2Y. V3 tem como objetivo isolar a unidade da bomba de alta pressão durante a montagem e desmontagem da célula de equilíbrio. V4 serve para isolar a câmara do transdutor. V5 impede a passagem de fluxo para o fundo da célula durante o processo de descarga do sistema.

V6) Válvula de alívio (Marca SWAGELOK, Modelo SS-4R3A). Válvula de segurança do sistema. Quando a pressão do sistema aumenta demasiadamente, esta válvula se abre automaticamente, evitando riscos de operação. Estas válvulas de alívio possuem uma faixa de abertura que pode ser regulada. Após a redução da pressão do sistema, a válvula fecha mecanicamente.

V2) Válvula de uma via. (marca HOKE, modelo 6133F2Y). A função desta válvula é permitir o fluxo em apenas um sentido. É inserida entre o cilindro de solvente e a bomba, e tem o intuito de evitar que pressões elevadas fossem aplicadas na cabeça do cilindro de armazenamento do solvente durante o experimento.

IT) Indicador de temperatura. Para o monitoramento da temperatura do sistema é inserido um termopar (Fe-Co tipo J) diretamente no interior da solução. A leitura da temperatura é realizada em um indicador de temperatura (Marca DIGI Mec, Modelo CLTV/6).

Linha pontilhada e BR2) Aquecimento da célula. O sistema de aquecimento é composto por uma camisa adaptada ao tamanho da célula de equilíbrio. O controle de temperatura é realizado através de um banho termostático de recirculação (Marca Nova Ética, modelo 521-5D) onde há circulação de óleo de cozinha passando para a camisa e retornando ao banho. A Figura 3.5 mostra a camisa de aquecimento acoplada à célula.



FIGURA 3.5 – CAMISA DE AQUECIMENTO ACOPLADA À CELULA DE EQUILÍBRIO
FONTE: Canziani (2008)

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O método estático-sintético é utilizado neste trabalho para medir dados de equilíbrio de fase a alta pressão. Este método consiste em preparar uma mistura com uma composição global conhecida e observar seu comportamento à medida que se varia a pressão, mantendo-se a temperatura constante ou

vice versa. O procedimento experimental para medidas de equilíbrio de fases, utilizando este tipo de aparato experimental, começa com o carregamento da câmara da bomba com o solvente.

Os experimentos devem ser iniciados com uma quantidade de solvente relativamente grande dentro da câmara da bomba, uma vez que o próprio solvente é também utilizado como fluido de pressurização. Desta forma, com o cilindro de solvente fechado a bomba seringa é levemente pressurizada (8 a 10 bar), então o cilindro do solvente é aberto e a bomba é completamente despressurizada, forçando o deslocamento do solvente para o reservatório da bomba.

Uma vez a bomba carregada, o esquema de montagem e conexão da célula pode ser iniciado. Um experimento típico começa pela inserção de quantidades precisas de solutos na célula, de tal forma que a composição global da mistura do experimento seja conhecida. No caso específico dos sistemas envolvidos neste trabalho, todos os solutos são introduzidos pouco antes do fechamento da célula. Encerrada esta tarefa, a célula fechada é conectada à linha de processo. Toda a linha é pressurizada e estabilizada a uma pressão de 50 bar. A estabilização do sistema (fluxo nulo da bomba) requer cerca de cinco minutos, e deve ser feita com cuidado, pois qualquer vestígio de fluxo pode levar a erros sistemáticos de composição global.

Uma vez o sistema estabilizado, anota-se o volume inicial de solvente contido na bomba e alimenta-se o fluido por meio do manuseio vagaroso da válvula de alimentação do solvente até atingir o volume final da bomba, previamente calculada para fornecer a composição global desejada. Uma vez que, na temperatura e pressão de trabalho, dados de densidade do solvente (no caso o propano) não são disponíveis na literatura, os valores de densidade são obtidos usando a equação proposta por Hankinson *et al.* (1979) (HBT) e estendido para líquidos comprimidos por Thomson *et al.* (1982) e (Reid *et al.*, 1987). A versão original da equação HBT, baseou-se nos trabalhos de Hankinson e Thomson (1979), Murrieta-Guevara e Rodriguez (1984) e também de Spencer e Danner (1972) e tem por objetivo estimar densidades de líquidos saturados. O conhecimento da densidade do propano, nas condições de temperatura e pressão pré-estabelecidas, permite a exatidão na quantidade alimentada.

Antes de abrir a válvula que faz a conexão entre a bomba e o fundo da célula, a pressão na bomba deve ser reduzida de forma a diminuir a diferença de pressão entre a linha e o interior da célula de equilíbrio. Uma sequência de procedimentos objetivando levar a mistura para uma condição de única fase é então iniciada. Por meio do agitador magnético o sistema é continuamente agitado e a pressão interna da célula gradativamente aumentada até atingir a condição de sistema monofásico. O aquecimento do sistema é então iniciado, conforme a faixa de temperatura de trabalho.

Após estabilizar a temperatura, é importante verificar se o sistema continua monofásico ou não e, caso necessário, aumentar a pressão. A medição do equilíbrio de fases é então iniciada reduzindo a pressão da bomba, por programação, até que o surgimento de uma segunda fase seja visualmente detectado. A condição de temperatura e de pressão em que ocorre o início da transição de fases, junto com a composição global, constituem um ponto no envelope de fases. Cada medida é repetida, pelo menos, três vezes. Na sequência, a temperatura é levada para outro valor e todo o processo de medição é repetido. Desta forma, para uma composição global fixa, é possível obter uma curva P-T completa.

Após a realização das medidas experimentais, a pressão é reduzida ao mínimo possível (pressão de vapor do solvente). A válvula de descarga (conectada ao exterior do laboratório) é aberta para aliviar a célula. Uma vez a célula de equilíbrio resfriada até a temperatura ambiente, a conexão do termopar é vagarosamente aberta para permitir o escape do solvente contido na célula de equilíbrio. Posteriormente, todo o aparato é desmontado, e a célula é lavada para aguardar outro experimento.

3.4 VALIDAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

Para verificar a confiabilidade do aparato experimental usado, alguns dados de equilíbrio de fase para o sistema Propano – Metanol foram medidos e comparados com dados existentes na literatura. Os resultados são apresentados na Figura 3.7. O sistema não apresenta região de imiscibilidade líquido - líquido nas temperaturas investigadas. Para efeito de comparação, dados dos trabalhos de Yoo *et al.* (2004) e Galivel e Solastiouk (1985) foram

usados como comparativo. Vale ressaltar que Robinson *et al.* (1994) e Brunner (1985) também contribuíram com dados de equilíbrio de fases para este sistema.

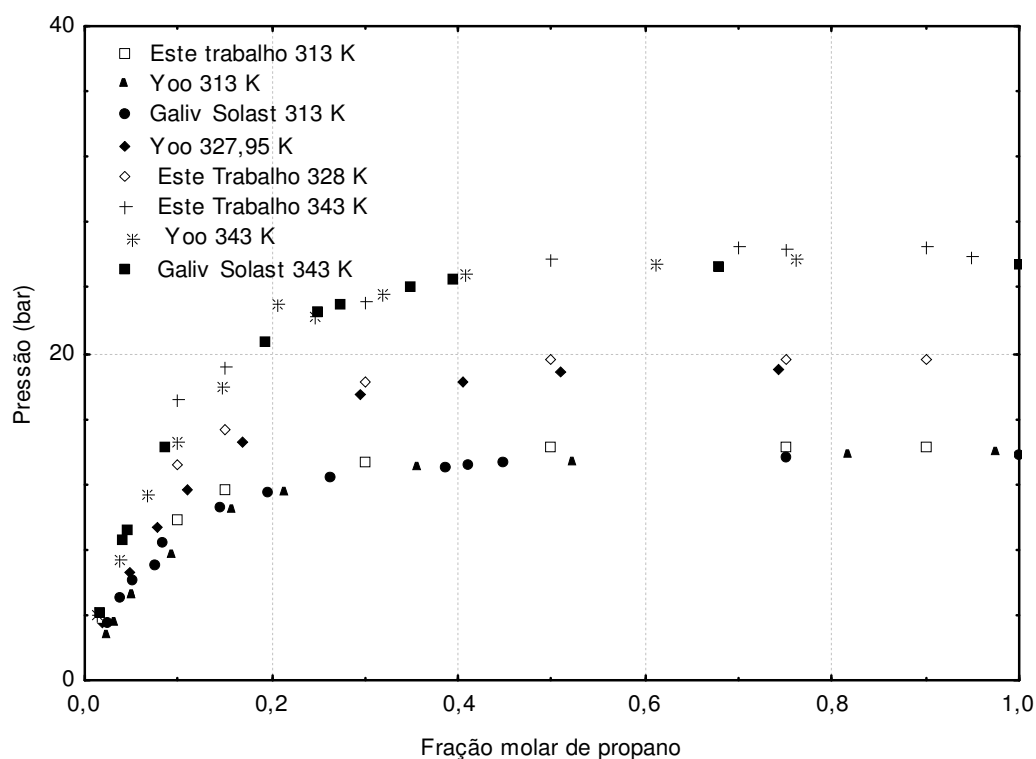


FIGURA 3.6 – VALIDAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL, SISTEMA PROPANO - METANOL

Todos os trabalhos, exceto este, utilizaram o método estático-analítico na determinação dos pontos de transição de fase. Como pode ser observado, na Figura 3.7, existe uma concordância entre os resultados obtidos neste trabalho e aqueles encontrados na literatura, para diversas temperaturas. Este fato colabora para validar tanto o método, quanto o aparato experimental empregados nos sistemas investigados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 4.1 apresenta os sistemas bem como as faixas de temperatura investigados neste trabalho.

TABELA 4.1 – SISTEMAS E FAIXAS DE TEMPERATURA INVESTIGADOS NESTE TRABALHO

| Sistema | Faixa de temperatura (K) | Faixa molar em propano |
|-----------------------------|--------------------------|------------------------|
| Propano - DMF | 323,15 - 393,15 K | 0,1 - 0,995% |
| Propano - DMF/Metanol (2:1) | 363,15 - 393,15 K | 0,1 - 0,92% |
| Propano - DMF/Metanol (1:1) | 363,15 - 393,15 K | 0,1 - 0,9% |
| Propano - NMP | 363,15 - 393,15 K | 0,1 - 0,998% |
| Propano - NMP/Metanol (2:1) | 363,15 - 393,15 K | 0,1 - 0,9% |
| Propano - NMP/Metanol (1:1) | 363,15 - 393,15 K | 0,1 - 0,92% |

As transições encontradas neste trabalho foram do tipo líquido - vapor (LV), líquido - líquido (LL), líquido - líquido - vapor (LLV) e líquido - fluido (LF).

As transições LV podem ser do tipo bolha (LV-PB) ou do tipo orvalho (LV-PO):

A transição do tipo LV-PB diz respeito a um sistema que apresenta uma fase bem caracterizada como líquida e cuja diminuição da pressão a temperatura constante, provoca o surgimento de bolhas que se movimentam em direção ao topo da célula.

A transição do tipo LV-PO ocorre num sistema que se apresenta como uma fase que possui a aparência de um vapor sob pressão e cujo decréscimo na pressão a temperatura constante, provoca o surgimento de bolhas que condensam na janela frontal.

A transição LL é característica de um sistema que apresenta uma fase líquida bem caracterizada, e cuja uma diminuição da pressão a temperatura constante, provoca um turvamento e um posterior aparecimento de outra fase líquida.

Quando um sistema, com duas fases líquidas sofre um decréscimo de pressão a temperatura constante, pode ocorrer um surgimento de uma fase vapor, e as três fases coexistentes caracterizam o equilíbrio LLV.

Em alguns sistemas, dependendo da faixa temperatura e de composição investigadas, a transição de fase observada possui tanto características de uma transição do tipo líquido - líquido quanto do tipo líquido - vapor. Por isso é chamada de líquido - fluido (LF).

4.1 SISTEMA PROPANO - DMF

Os dados de equilíbrio de fase para este sistema foram medidos para as temperaturas de 323,15 K, 343,15 K, 363,15 K, 373,15 K, 383,15 K e 393,15 K, numa faixa de composição variando de 0,1 a 0,995 em termos de frações molares de propano. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 4.2 a 4.7 e nas Figuras 4.1 a 4.7.

TABELA 4.2 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 323,15 K

| T = 323,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 19,3 | 0,1 | LV-PB |
| 0,35 | 117,9 | 0,4 | LL |
| 0,35 | 19,4 | 0,1 | LLV |
| 0,5 | 18,5 | 0,1 | LLV |
| 0,7 | 17,6 | 0,1 | LLV |
| 0,8 | 16,1 | 0,2 | LLV |
| 0,85 | 16 | 0,05 | LLV |
| 0,9 | 16,4 | 0,1 | LLV |
| 0,935 | 15,9 | 0,05 | LV-PB |
| 0,95 | 16,4 | 0,2 | LV-PB |
| 0,98 | 15,9 | 0,6 | LV-PB |
| 0,99 | 17,9 | 0,1 | LV-PB |
| 0,995 | 14,6 | 0,1 | LV-PO |

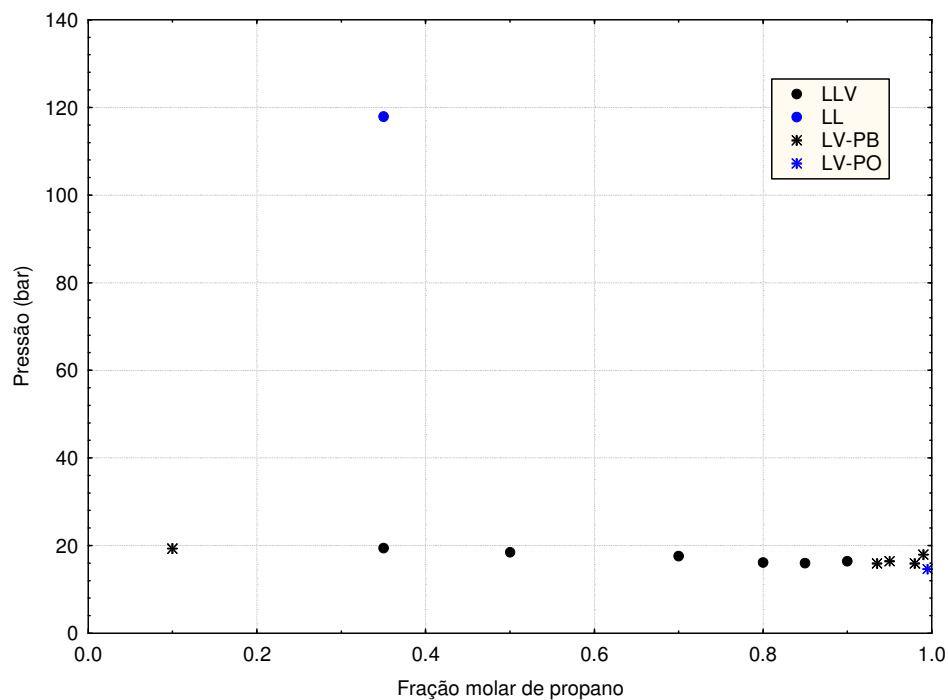


FIGURA 4.1 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 323,15 K

TABELA 4.3 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 343,15 K

| T = 343,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 21,7 | 0,1 | LV-PB |
| 0,35 | 26 | 0,1 | LL |
| 0,35 | 21,5 | 0,1 | LLV |
| 0,5 | 187 | 0,6 | LL |
| 0,5 | 25 | 0,05 | LLV |
| 0,7 | 24,3 | 0,1 | LLV |
| 0,8 | 23,7 | 0,05 | LLV |
| 0,85 | 23,2 | 0,1 | LLV |
| 0,9 | 24,3 | 0,2 | LLV |
| 0,935 | 23,7 | 0,2 | LV-PB |
| 0,95 | 23 | 0,2 | LV-PB |
| 0,98 | 23,6 | 0,1 | LV-PB |
| 0,99 | 26,2 | 0,2 | LV-PB |
| 0,995 | 22,7 | 0,1 | LV-PO |

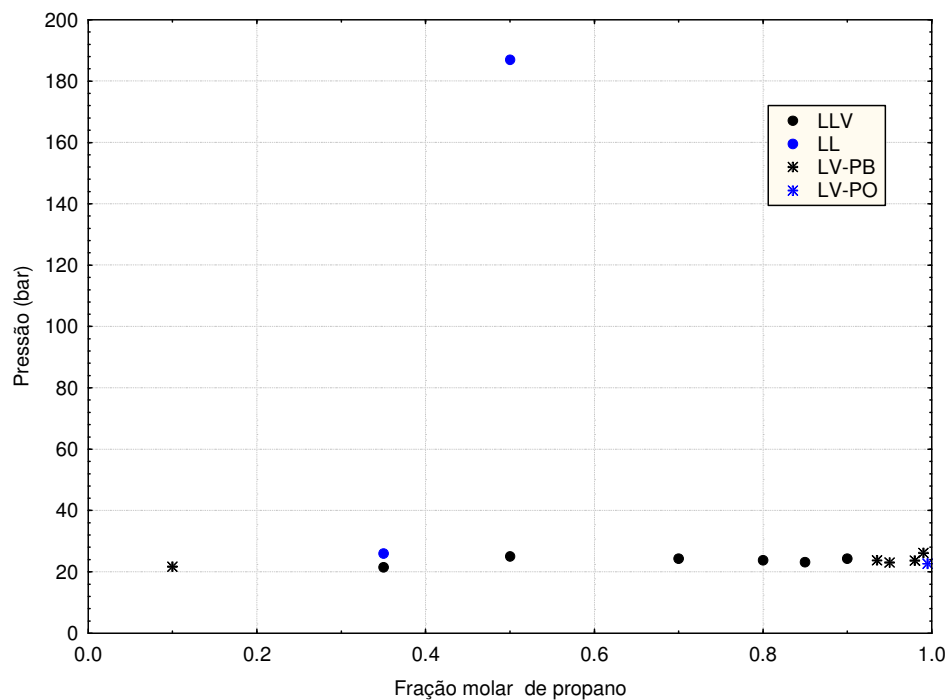


FIGURA 4.2 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 343,15 K

TABELA 4.4 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 363,15 K

| T = 363,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 22,7 | 0,1 | LV-PB |
| 0,35 | 32,8 | 0,1 | LL |
| 0,35 | 30,5 | 0,1 | LLV |
| 0,5 | 68,9 | 0,2 | LL |
| 0,5 | 32,8 | 0,1 | LLV |
| 0,7 | 107,9 | 0,4 | LL |
| 0,7 | 32,5 | 0,1 | LLV |
| 0,8 | 117,9 | 0,4 | LL |
| 0,8 | 32,4 | 0,3 | LLV |
| 0,85 | 98 | 0,5 | LL |
| 0,85 | 32,3 | 0,05 | LLV |
| 0,9 | 59 | 0,2 | LL |
| 0,9 | 32,7 | 0,1 | LLV |
| 0,935 | 34 | 0,2 | LV-PB |
| 0,95 | 33 | 0,2 | LV-PB |
| 0,98 | 34,5 | 0,4 | LV-PB |
| 0,99 | 36,1 | 0,1 | LV-PB |
| 0,995 | 33,1 | 0,1 | LV-PO |

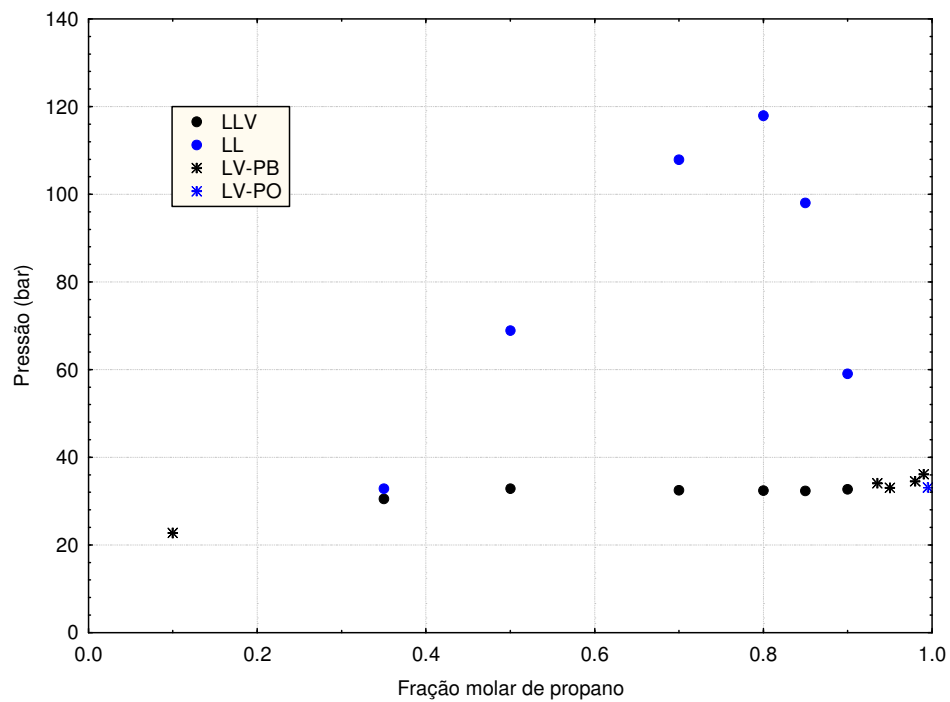


FIGURA 4.3 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 363,15 K

TABELA 4.5 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 373,15 K

| T = 373,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 22,9 | 0,2 | LV-PB |
| 0,35 | 35,4 | 0,2 | LL |
| 0,35 | 33,9 | 0,3 | LLV |
| 0,5 | 52,8 | 0,2 | LL |
| 0,5 | 37,6 | 0,1 | LLV |
| 0,7 | 84,2 | 0,3 | LL |
| 0,7 | 37,1 | 0,1 | LLV |
| 0,8 | 90,9 | 0,3 | LL |
| 0,8 | 38,1 | 0,2 | LLV |
| 0,85 | 73,6 | 0,4 | LL |
| 0,85 | 37,7 | 0,2 | LLV |
| 0,9 | 51,2 | 0,2 | LL |
| 0,9 | 38,1 | 0,1 | LLV |
| 0,935 | 38,8 | 0 | LV-PB |
| 0,95 | 37,3 | 0,2 | LV-PB |
| 0,98 | 41,2 | 0,3 | LV-PB |
| 0,99 | 44,3 | 0,2 | LV-PB |
| 0,995 | 40,1 | 0,1 | LV-PO |

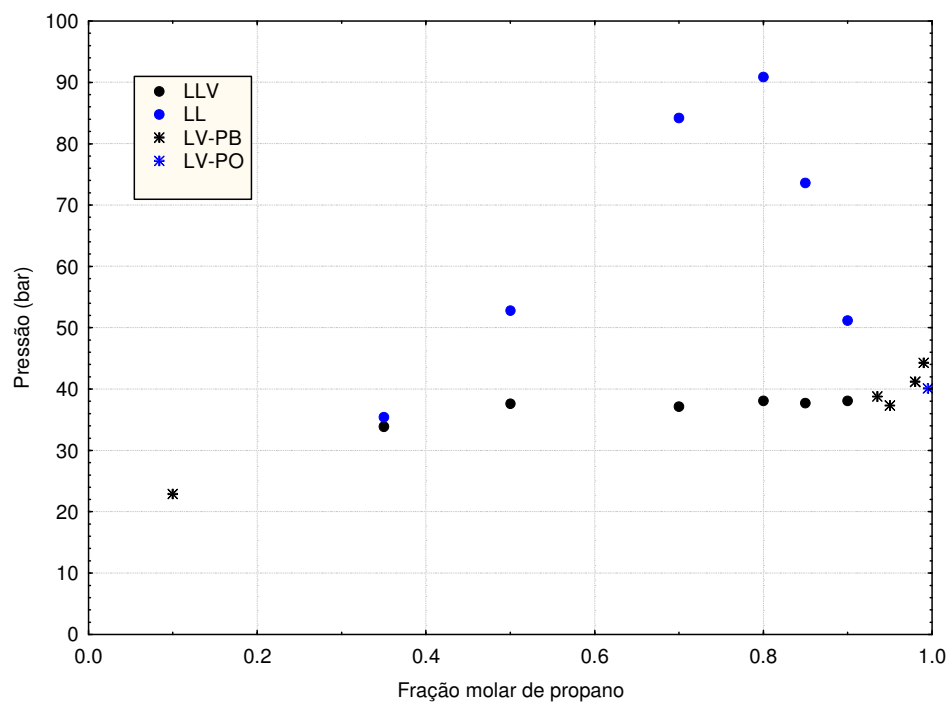


FIGURA 4.4 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 373,15 K

TABELA 4.6 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 383,15 K

| T = 383,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 23,1 | 0,1 | LV-PB |
| 0,35 | 37,8 | 0,2 | LV-PB |
| 0,5 | 45,6 | 0,05 | LL |
| 0,5 | 42,7 | 0,1 | LLV |
| 0,7 | 71,6 | 0,1 | LL |
| 0,7 | 42,3 | 0,1 | LLV |
| 0,8 | 75,9 | 0,2 | LL |
| 0,8 | 42,8 | 0,2 | LLV |
| 0,85 | 63,7 | 0,4 | LL |
| 0,85 | 42,1 | 0,3 | LLV |
| 0,9 | 46,2 | 0,2 | LL |
| 0,9 | 44 | 0,2 | LLV |
| 0,935 | 43,9 | 0,1 | LV-PB |
| 0,95 | 42,3 | 0,05 | LV-PB |

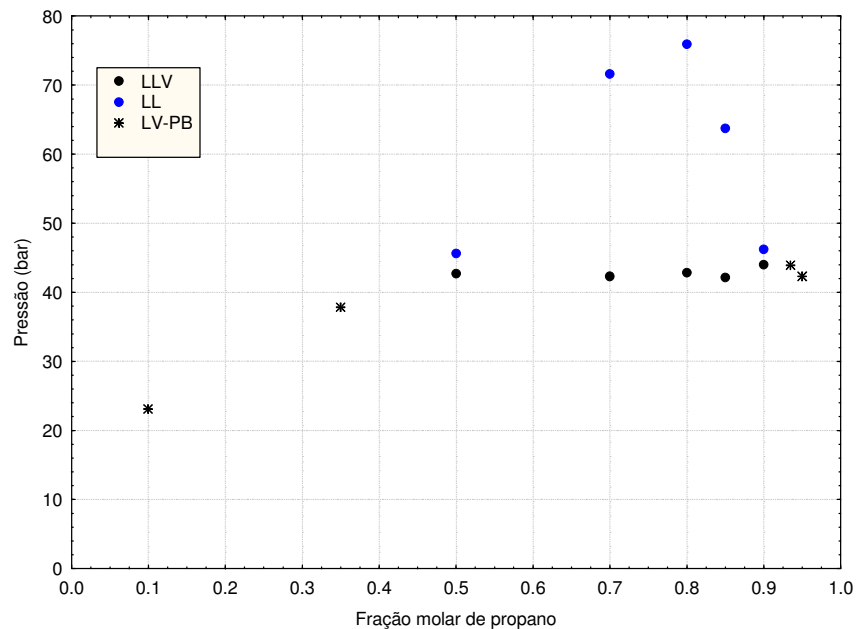


FIGURA 4.5 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 383,15 K

TABELA 4.7 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 393,15 K

| T = 393,15 K | | | |
|----------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 22,8 | 0,2 | LV-PB |
| 0,35 | 40,4 | 0,1 | LV-PB |
| 0,5 | 46,7 | 0,2 | LV-PB |
| 0,7 | 66,3 | 0,1 | LF |
| 0,8 | 68,4 | 0,4 | LF |
| 0,85 | 58 | 0,2 | LF |
| 0,9 | 51,4 | 0,2 | LF |
| 0,95 | 47,7 | 0,5 | LF |

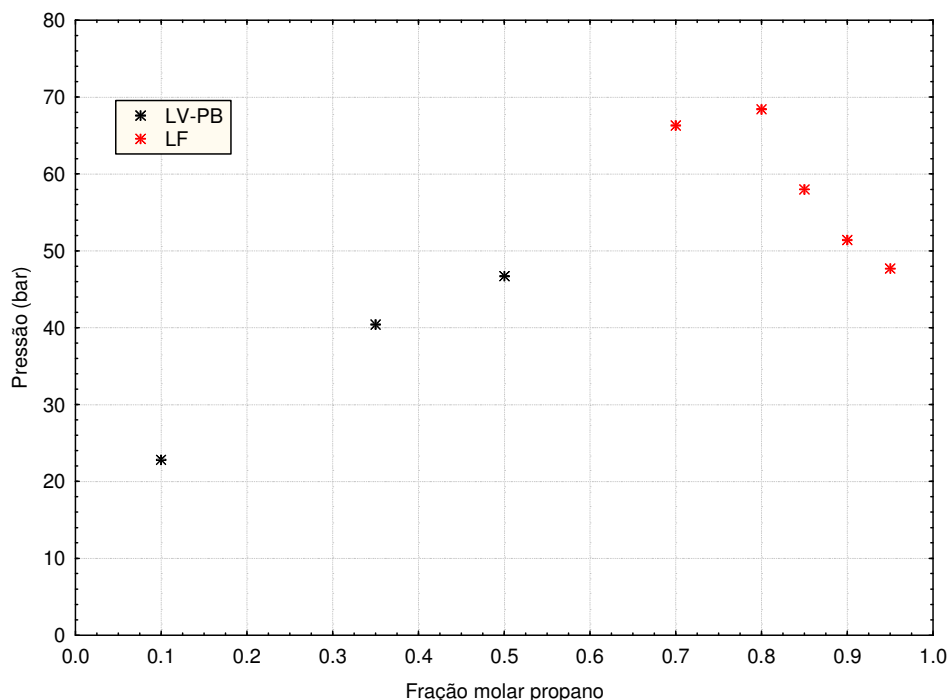


FIGURA 4.6 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 393,15 K

Como pode ser observado nas Figuras 4.1 e 4.2, o sistema Propano - DMF apresenta uma região de imiscibilidade líquido - líquido muito grande nas isotermas 323,15 K e 343,15 K, e as pressões necessárias para obter uma mistura monofásica são bastante elevadas (maiores que 285 bar). Por esta razão, os envelopes de fases completos da região líquido - líquido não puderam ser obtidos nestas temperaturas. Em contrapartida, as transições de fases do tipo líquido - vapor e líquido - líquido - vapor foram observadas em pressões moderadas. À medida que a temperatura aumenta, a região de imiscibilidade líquido - líquido diminui, possibilitando o levantamento completo dos envelopes de fases, como pode ser observado nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5. Um fato relevante na observação das Figuras 4.1 a 4.5 é a diminuição progressiva da região de imiscibilidade líquido - líquido com o aumento da temperatura, ou seja, este aumento favorece a solubilidade. Este tipo de comportamento é conhecido como transição do tipo Temperatura Crítica Superior de Solubilidade comumente chamada de transição do tipo UCST (Upper Critical Solution Temperature). Esta curva termina no Ponto Crítico Terminal Superior (UCEP- Upper Critical End Point) que representa a condição

de máxima temperatura e pressão na qual é possível obter uma transição líquido - líquido - vapor. Este fenômeno é melhor de ser observado no diagrama P-T apresentado na Figura 4.7.

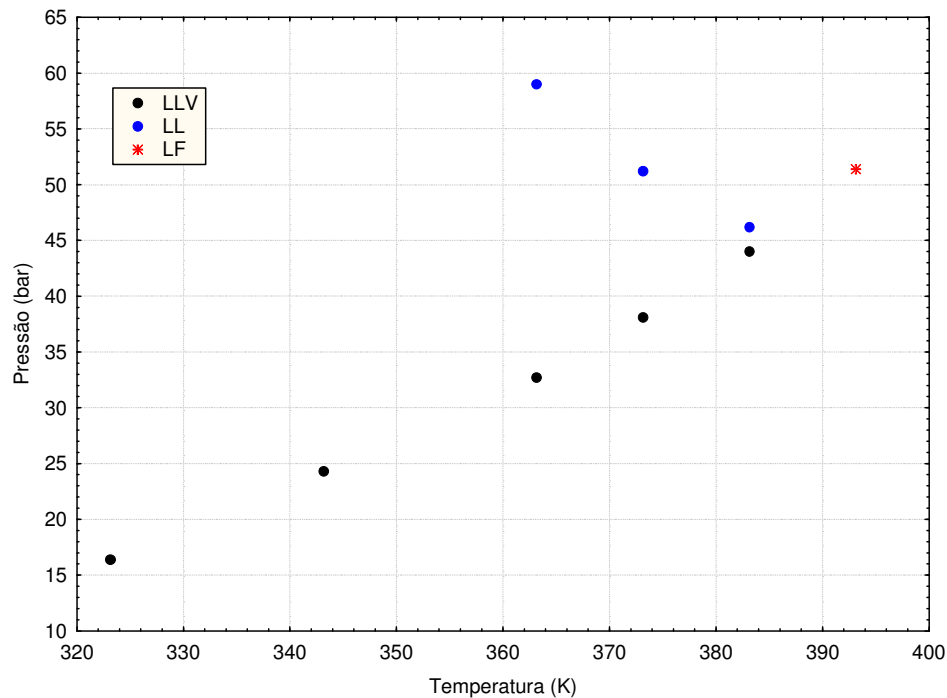


FIGURA 4.7 – DIAGRAMA P-T DO SISTEMA PROPANO - DMF A 90% EM PROPANO

Outro aspecto relevante do sistema Propano - DMF é mostrado na Figura 4.6 á temperatura de 393,15 K. Nesta condição, não foram observadas as transições do tipo líquido - líquido - vapor, isto ocorre devido ao fato de tanto a temperatura quanto a pressão de transição serem superiores ao ponto crítico do propano. Nestas condições a caracterização de uma fase como líquida ou vapor fica menos evidente, por isso é chamado de transição do tipo LF.

Na Figura 4.8 estão todas as isotermas do sistema Propano – DMF. Esta forma de visualização permite uma melhor ilustração da influência da temperatura sobre o tamanho da região de imiscibilidade líquido - líquido.

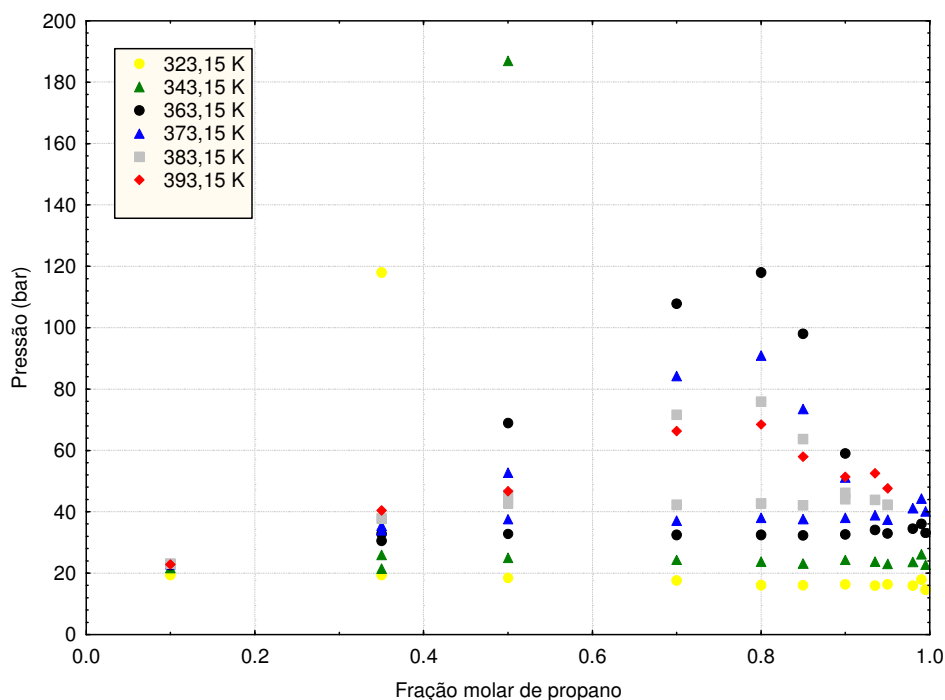


FIGURA 4.8 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF EM VÁRIAS TEMPERATURAS

4.1.1 COMENTÁRIO

Uma vez que o transdutor de pressão utilizado apresenta uma faixa de aferição de até de 270 bar, as isothermas 323,15 K e 343,15 K que apresentam pressões de transição maiores que 285 bar para o sistema Propano - DMF foram descartadas para o restante dos sistemas investigados neste trabalho.

4.2 SISTEMAS PROPANO - DMF – METANOL

O metanol foi utilizado como um co-solvente nas proporções de 1 para 1 e 1 para 2 em relação ao DMF, numa faixa de temperatura variando de 363,15 K a 393,15 K.

4.2.1 Sistemas Propano - DMF - Metanol com Razão Molar DMF/Metanol (1:1)

Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 4.8 a 4.11 e nas Figuras 4.9 a 4.12.

TABELA 4.8 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K

| T = 363,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 16,9 | 0,3 | LV-PB |
| 0,5 | 34,4 | 0,1 | LL |
| 0,5 | 33,9 | 0,2 | LLV |
| 0,6 | 38 | 0,2 | LL |
| 0,6 | 32,8 | 0,2 | LLV |
| 0,7 | 41 | 0,3 | LL |
| 0,7 | 33,2 | 0,1 | LLV |
| 0,8 | 58,8 | 0,3 | LL |
| 0,8 | 33,5 | 0,2 | LLV |
| 0,85 | 37,9 | 0,3 | LL |
| 0,85 | 32,3 | 0,2 | LLV |
| 0,9 | 33,5 | 0,1 | LV-PB |

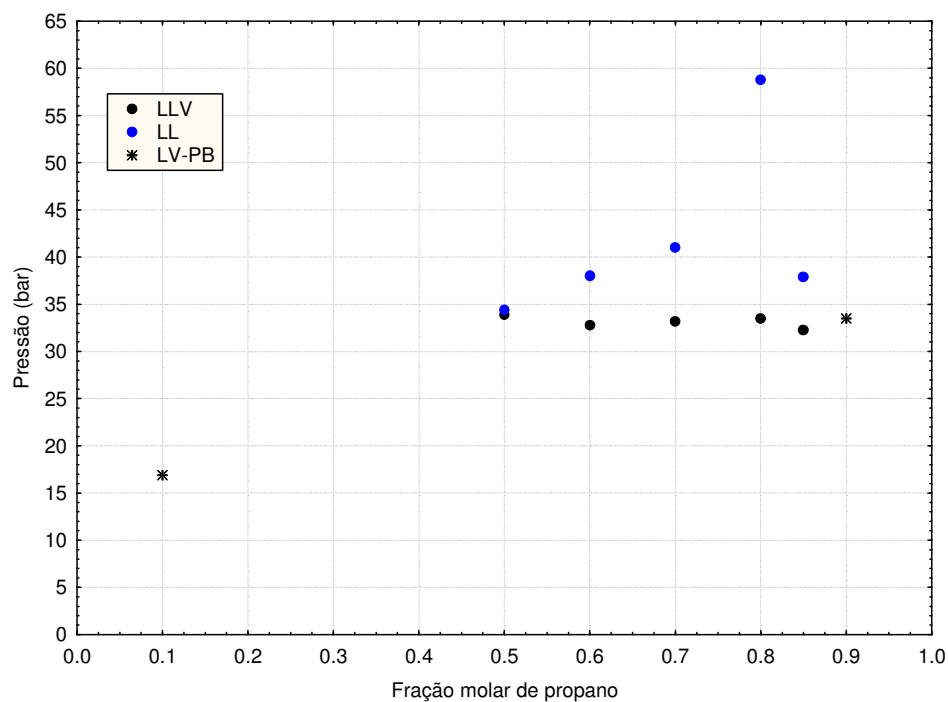


FIGURA 4.9 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K

TABELA 4.9 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K

| T = 373,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 18,3 | 0,3 | LV-PB |
| 0,5 | 40 | 0,3 | LV-PB |
| 0,6 | 39,4 | 0,2 | LL |
| 0,6 | 38,4 | 0,2 | LLV |
| 0,7 | 44,2 | 0,3 | LL |
| 0,7 | 38,5 | 0,2 | LLV |
| 0,8 | 57,8 | 0,2 | LL |
| 0,8 | 39,2 | 0,2 | LLV |
| 0,85 | 41,9 | 0,05 | LL |
| 0,85 | 38,5 | 0,2 | LLV |
| 0,9 | 40 | 0,1 | LF |

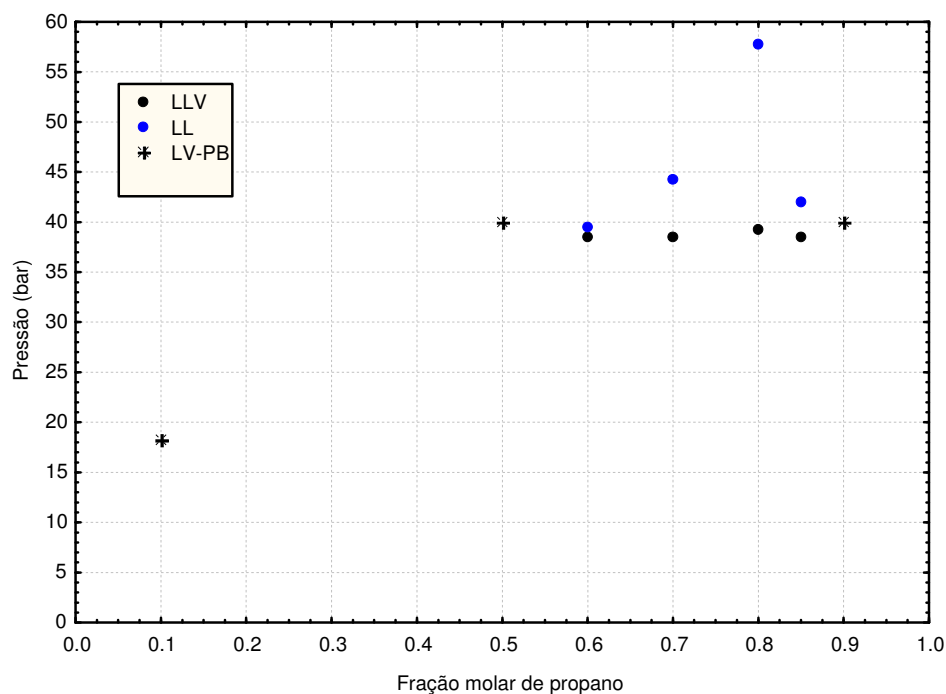


FIGURA 4.10 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K

TABELA 4.10 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K

| T = 383,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 18,6 | 0,2 | LV-PB |
| 0,5 | 45,8 | 0,2 | LV-PB |
| 0,6 | 46,4 | 0,1 | LL |
| 0,6 | 44,7 | 0,2 | LLV |
| 0,7 | 50 | 0,1 | LL |
| 0,7 | 45,3 | 0,1 | LLV |
| 0,8 | 58,1 | 0,2 | LL |
| 0,8 | 45,3 | 0,05 | LLV |
| 0,85 | 47 | 0,2 | LL |
| 0,85 | 44,5 | 0,05 | LLV |
| 0,9 | 47,4 | 0,4 | LF |

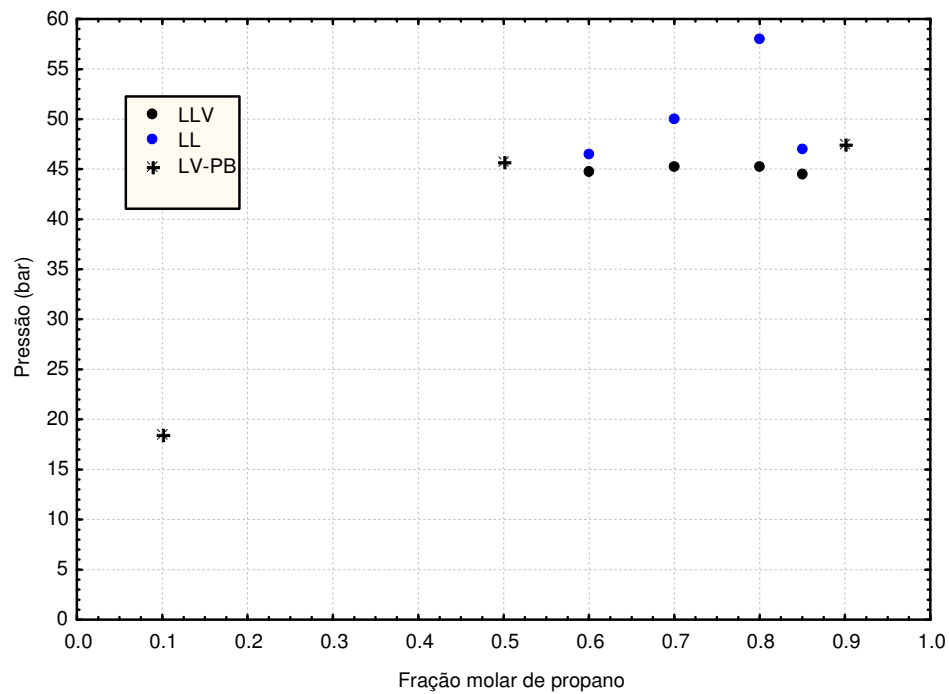


FIGURA 4.11 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K

TABELA 4.11 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K

| T = 393,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 18,8 | 0,2 | LV-PB |
| 0,5 | 51,8 | 0,2 | LV-PB |
| 0,6 | 57 | 0,3 | LF |
| 0,7 | 58,3 | 0,1 | LF |
| 0,8 | 60,1 | 0,4 | LF |
| 0,9 | 56,6 | 0,3 | LF |

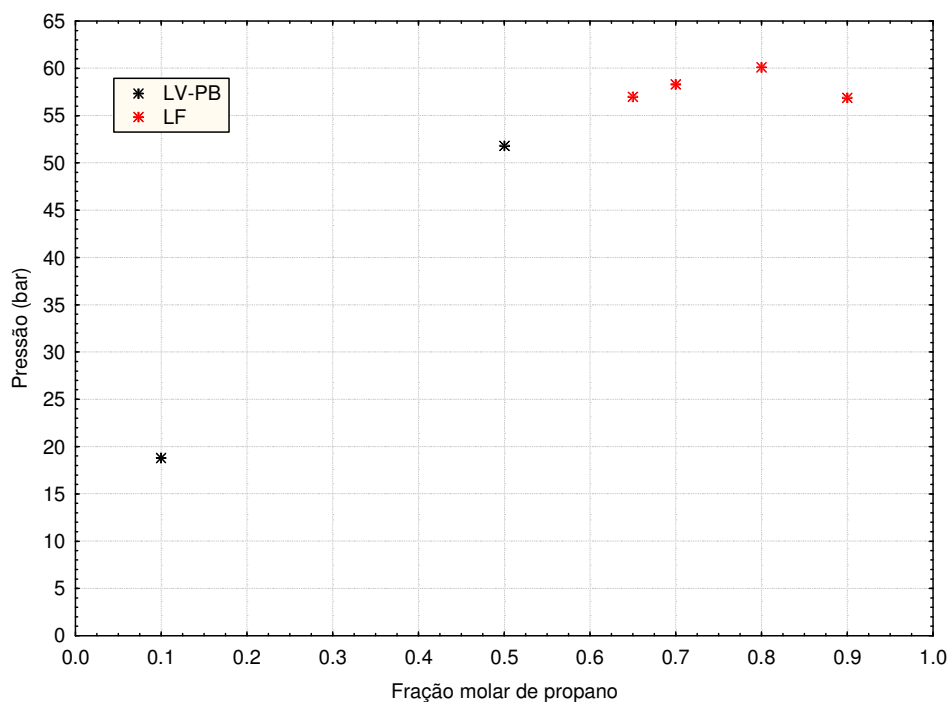


FIGURA 4.12 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K

4.2.2 Sistemas Propano – DMF - Metanol com Razão Molar DMF/Metanol (2:1)

As Tabelas 4.12 a 4.15 e as Figuras 4.13 a 4.17 mostram os resultados obtidos para estes sistemas.

TABELA 4.12 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K

| T = 363,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 17,2 | 0,2 | LV-PB |
| 0,5 | 44,4 | 0,2 | LL |
| 0,5 | 33,9 | 0,2 | LLV |
| 0,6 | 51,9 | 0,2 | LL |
| 0,6 | 34,5 | 0,2 | LLV |
| 0,7 | 58,1 | 0,2 | LL |
| 0,7 | 34,2 | 0,1 | LLV |
| 0,75 | 60,7 | 0,4 | LL |
| 0,75 | 33,2 | 0,2 | LLV |
| 0,8 | 49,5 | 0,1 | LL |
| 0,8 | 34,1 | 0,1 | LLV |
| 0,92 | 32,7 | 0,1 | LV-PB |

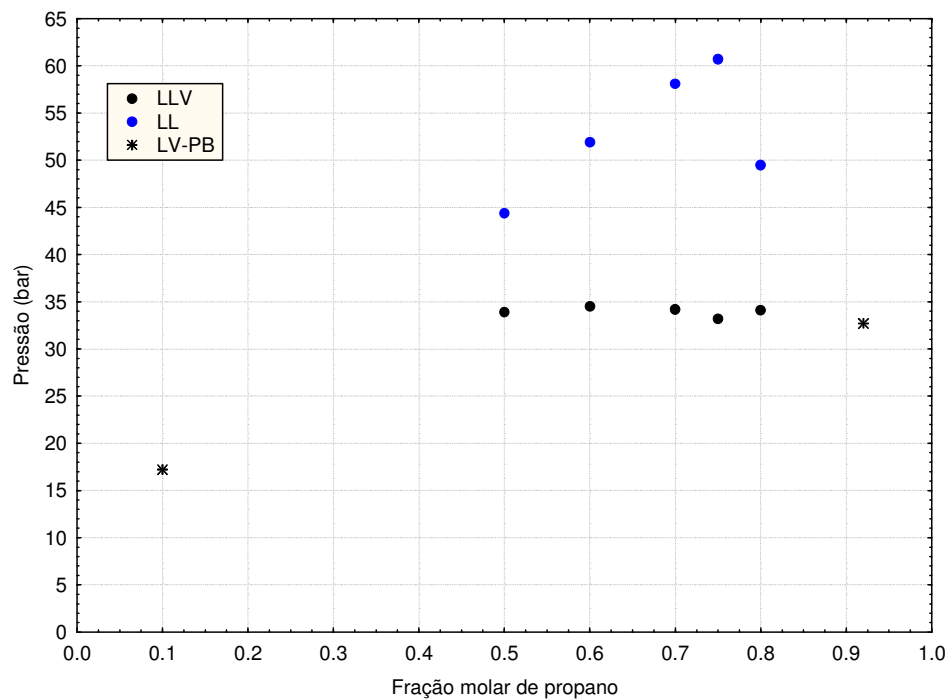


FIGURA 4.13 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K

TABELA 4.13 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K

| T = 373,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 18,4 | 0,2 | LV-PB |
| 0,5 | 41,9 | 0,2 | LL |
| 0,5 | 38,3 | 0,2 | LLV |
| 0,6 | 49,8 | 0,2 | LL |
| 0,6 | 39,7 | 0,2 | LLV |
| 0,7 | 52,3 | 0,2 | LL |
| 0,7 | 39,8 | 0,1 | LLV |
| 0,75 | 54,1 | 0,4 | LL |
| 0,75 | 39,1 | 0,2 | LLV |
| 0,8 | 51 | 0,1 | LL |
| 0,8 | 39,6 | 0,1 | LLV |
| 0,92 | 38,7 | 0,1 | LV-PB |

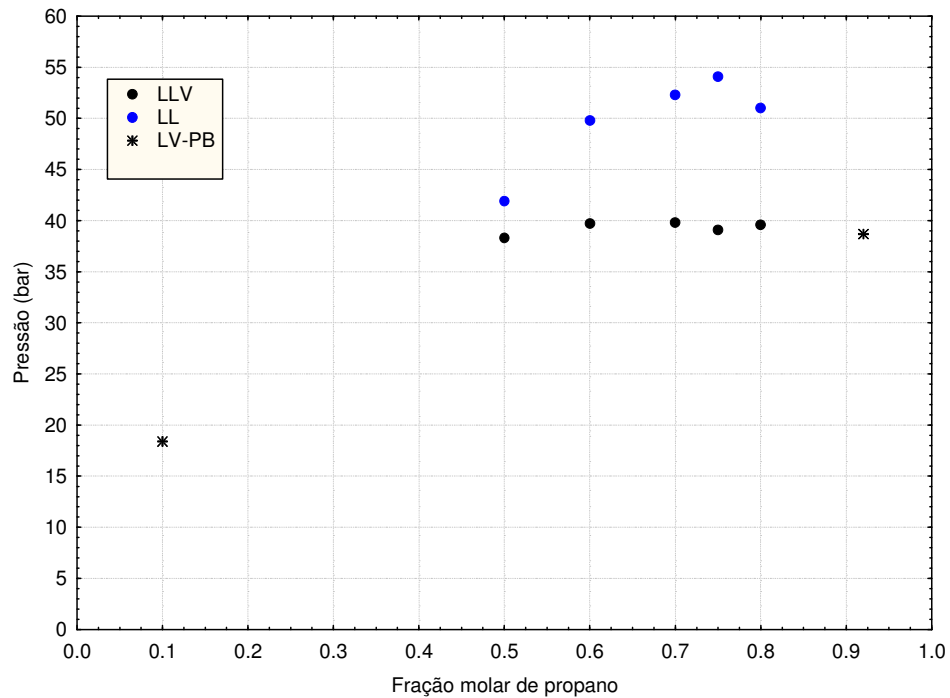


FIGURA 4.14 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K

TABELA 4.14 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K

| T = 383,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 18,8 | 0,1 | LV-PB |
| 0,5 | 46,8 | 0,1 | LV-PB |
| 0,6 | 48,7 | 0,1 | LL |
| 0,6 | 44,7 | 0,4 | LLV |
| 0,7 | 52,1 | 0,1 | LL |
| 0,7 | 45,1 | 0,1 | LLV |
| 0,75 | 55,3 | 0,1 | LL |
| 0,75 | 44,6 | 0,3 | LLV |
| 0,8 | 54 | 0,2 | LL |
| 0,8 | 46 | 0,3 | LLV |
| 0,92 | 44,5 | 0,1 | LV-PB |

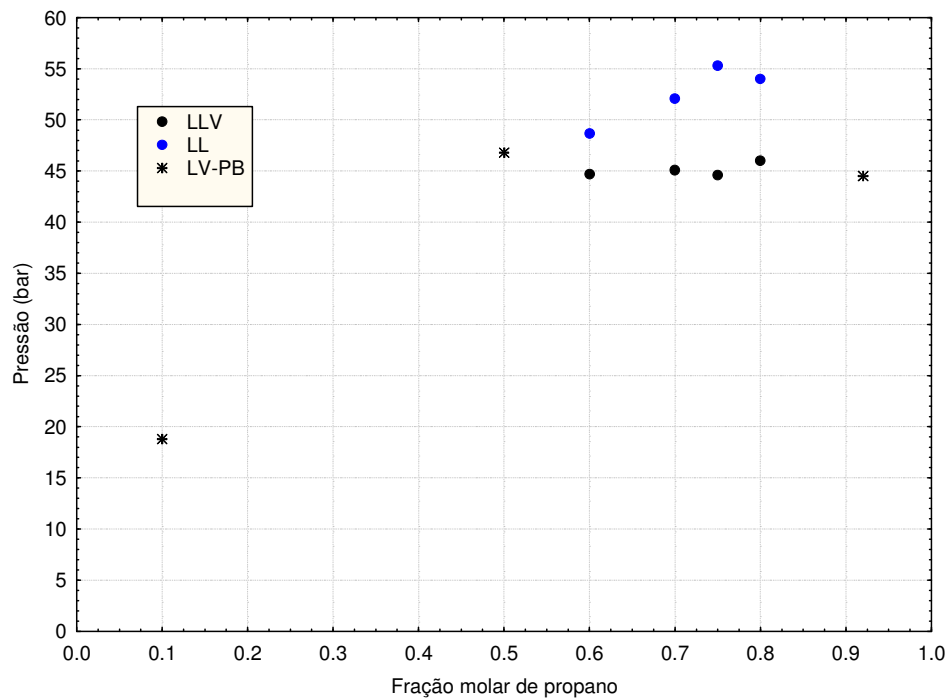


FIGURA 4.15 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K

TABELA 4.15 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K

| T = 393,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 19,7 | 0,1 | LV-PB |
| 0,5 | 52,9 | 0,2 | LV-PB |
| 0,6 | 56,8 | 0,2 | LF |
| 0,7 | 57 | 0,3 | LF |
| 0,75 | 57,9 | 0,4 | LF |
| 0,8 | 57,5 | 0,2 | LF |
| 0,92 | 48,9 | 0,2 | LF |

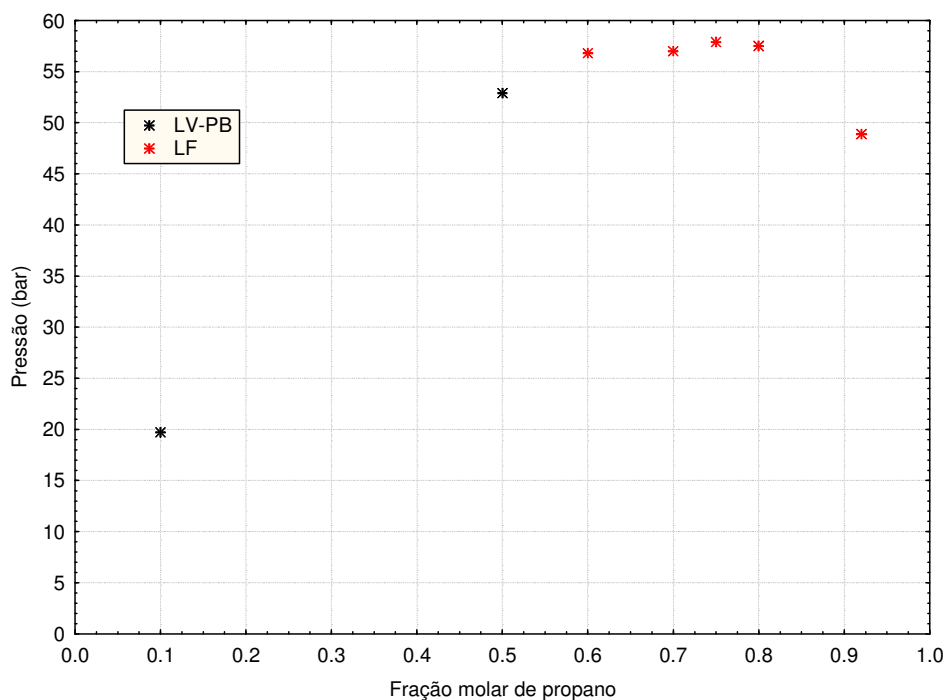


FIGURA 4.16 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K

A observação das Figuras 4.9 a 4.16 revela que a presença do metanol no sistema Propano – DMF diminui a imiscibilidade LL do mesmo. Para uma melhor ilustração do efeito do metanol, a Figura 4.17 mostra um diagrama P-x para a isoterma 363,15 K, considerando os sistemas Propano – DMF, Propano – DMF/Metanol (2:1) e Propano – DMF/Metanol (1:1). Neste gráfico, o eixo das abscissas esta em base livre de metanol, isso permite analisar sua influência

para uma composição fixa de Propano - DMF. A análise da figura mostra, por exemplo, que para uma mistura Propano - DMF a 80% em propano, a transição da fase do tipo líquido - líquido ocorre em pressões em torno de 120 bar. Na adição de metanol em razão molar de 1 para 2 em relação ao DMF, nessa mistura (Propano – DMF a 80% em propano), a transição líquido - líquido passa a ocorrer em torno de 60 bar. Se a mistura DMF/metanol for equimolar, esta pressão de transição diminui para cerca de 40 bar.

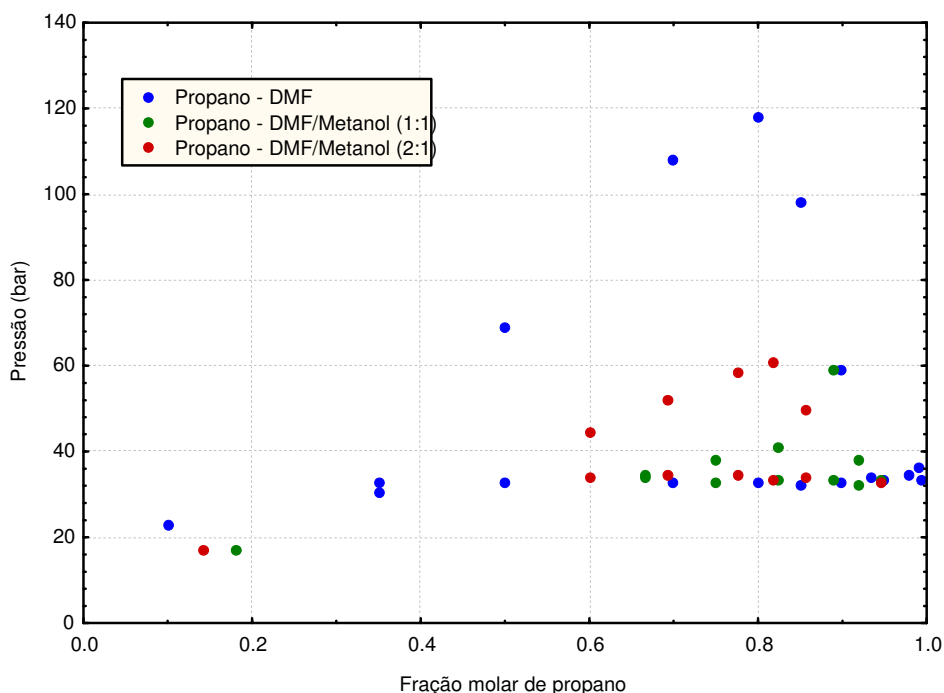


FIGURA 4.17 – INFLUÊNCIA DO METANOL NA REGIÃO DE IMISCIBILIDADE LÍQUIDO - LÍQUIDO DO SISTEMA PROPANO - DMF PARA TEMPERATURA DE 363,15 K. DIAGRAMA EM BASE LIVRE DE METANOL PARA O EIXO DAS ABSCISSAS

4.3 SISTEMA PROPANO - NMP

Os dados de equilíbrio de fase para este sistema foram medidos nas temperaturas de 363,15 K, 373,15 K, 383,15 K e 393,15 K, numa faixa de composição variando de 0,1 a 0,998 em termos de frações molares de propano. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 4.16 a 4.19 e nas Figuras 4.18 a 4.21.

TABELA 4.16 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – NMP NA TEMPERATURA DE 363,15 K

| T = 363,15 K | | | |
|----------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 21,1 | 0,2 | LV-PB |
| 0,3 | 36,5 | 0,2 | LL |
| 0,3 | 33,4 | 0,2 | LLV |
| 0,51 | 103,7 | 0,3 | LL |
| 0,51 | 34,5 | 0,1 | LLV |
| 0,6 | 133,3 | 0,4 | LL |
| 0,6 | 34,5 | 0,05 | LLV |
| 0,7 | 156,2 | 0,2 | LL |
| 0,7 | 33,1 | 0,2 | LLV |
| 0,75 | 165 | 0,3 | LL |
| 0,75 | 34,6 | 0,1 | LLV |
| 0,8 | 160 | 0,2 | LL |
| 0,8 | 32 | 0,2 | LLV |
| 0,85 | 149,9 | 0,3 | LL |
| 0,85 | 33 | 0,1 | LLV |
| 0,9 | 91,9 | 0,4 | LL |
| 0,9 | 33,5 | 0,2 | LLV |
| 0,95 | 42,7 | 0,4 | LL |
| 0,95 | 32,7 | 0,2 | LLV |
| 0,98 | 31,7 | 0,1 | LV-PB |
| 0,99 | 36 | 0,1 | LV-PB |
| 0,995 | 37 | 0,1 | LV-PB |
| 0,998 | 31 | 0,1 | LV-PO |

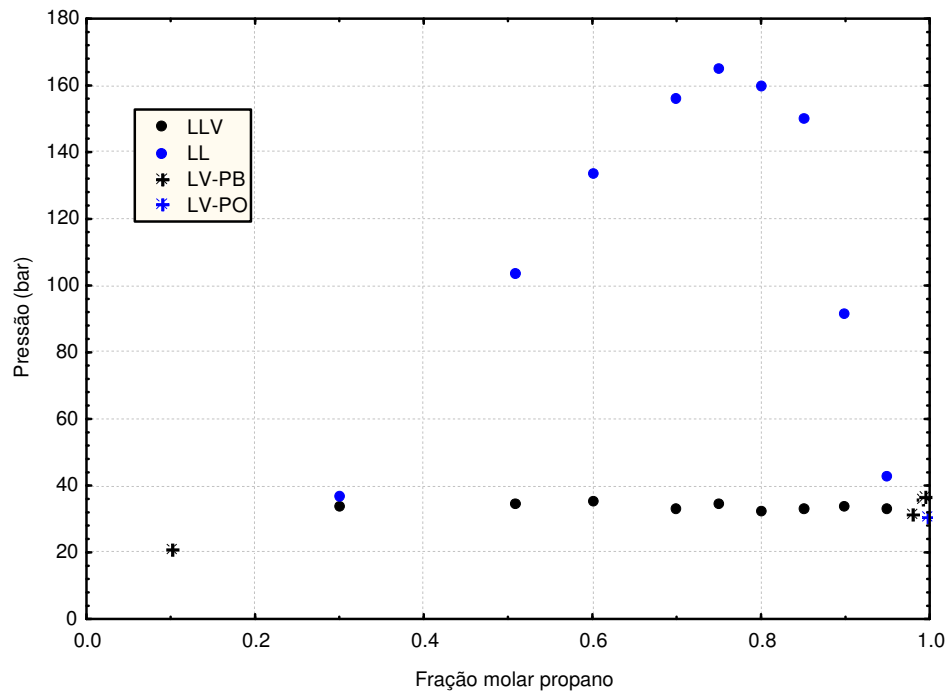


FIGURA 4.18 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP NA TEMPERATURA DE 363,15 K

TABELA 4.17 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – NMP NA TEMPERATURA DE 373,15 K

| T = 373,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 21,4 | 0,2 | LV-PB |
| 0,3 | 40,7 | 0,1 | LL |
| 0,3 | 38,7 | 0,1 | LLV |
| 0,51 | 84,9 | 0,4 | LL |
| 0,51 | 39,5 | 0,05 | LLV |
| 0,6 | 113 | 0,2 | LL |
| 0,6 | 39,5 | 0,2 | LLV |
| 0,7 | 131,5 | 0,2 | LL |
| 0,7 | 39,3 | 0,1 | LLV |
| 0,75 | 133,2 | 0,3 | LL |
| 0,75 | 39,4 | 0,1 | LLV |
| 0,8 | 129,7 | 0,1 | LL |
| 0,8 | 37,8 | 0,2 | LLV |
| 0,85 | 125,3 | 0,6 | LL |
| 0,85 | 38 | 0,1 | LLV |
| 0,9 | 84,2 | 0,5 | LL |
| 0,9 | 38,6 | 0,1 | LLV |
| 0,95 | 49,1 | 0,2 | LL |
| 0,95 | 38,4 | 0,1 | LLV |
| 0,98 | 37,1 | 0,2 | LV-PB |
| 0,99 | 41,4 | 0,1 | LV-PB |
| 0,995 | 42,6 | 0,1 | LV-PB |
| 0,998 | 37,1 | 0,1 | LV-PO |

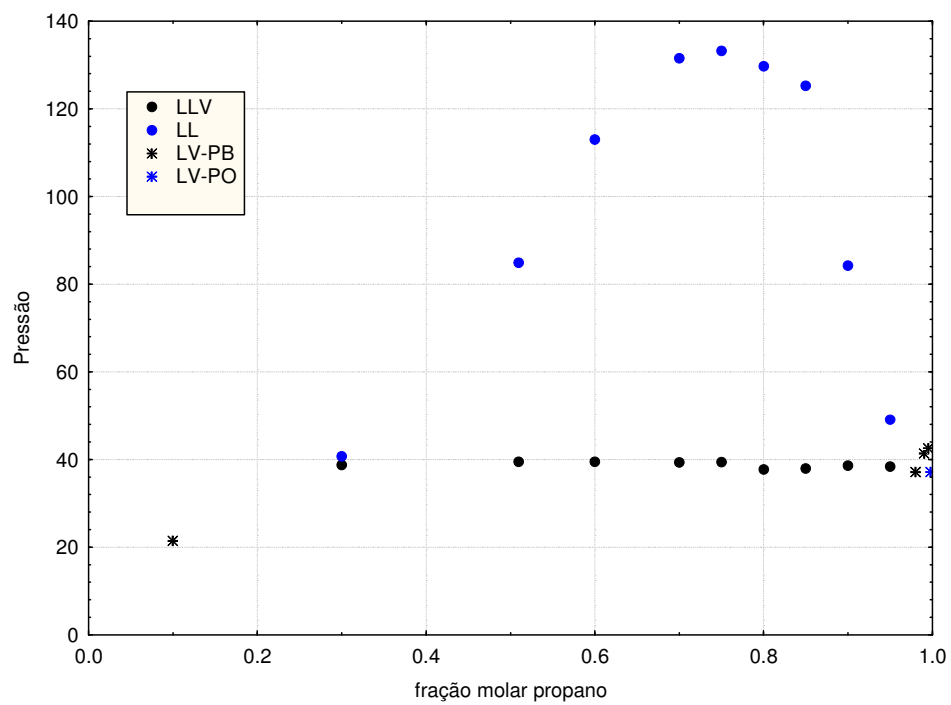


FIGURA 4.19 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP NA TEMPERATURA DE 373,15 K

TABELA 4.18 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – NMP NA TEMPERATURA DE 383,15 K

| T = 383,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 22,2 | 0,2 | LV-PB |
| 0,3 | 45,6 | 0,1 | LL |
| 0,3 | 43,8 | 0,2 | LLV |
| 0,51 | 78,2 | 0,2 | LL |
| 0,51 | 45 | 0,1 | LLV |
| 0,6 | 99 | 0,1 | LL |
| 0,6 | 44,3 | 0,2 | LLV |
| 0,7 | 113,5 | 0,4 | LL |
| 0,7 | 43,7 | 0,1 | LLV |
| 0,75 | 116,5 | 0,2 | LL |
| 0,75 | 44,8 | 0,2 | LLV |
| 0,8 | 113 | 0,4 | LL |
| 0,8 | 42,6 | 0,1 | LLV |
| 0,85 | 107,7 | 0,2 | LL |
| 0,85 | 44,2 | 0,2 | LLV |
| 0,9 | 78,6 | 0,4 | LL |
| 0,9 | 44,4 | 0,1 | LLV |
| 0,95 | 43,8 | 0,2 | LV-PB |
| 0,98 | 43 | 0,1 | LV-PB |

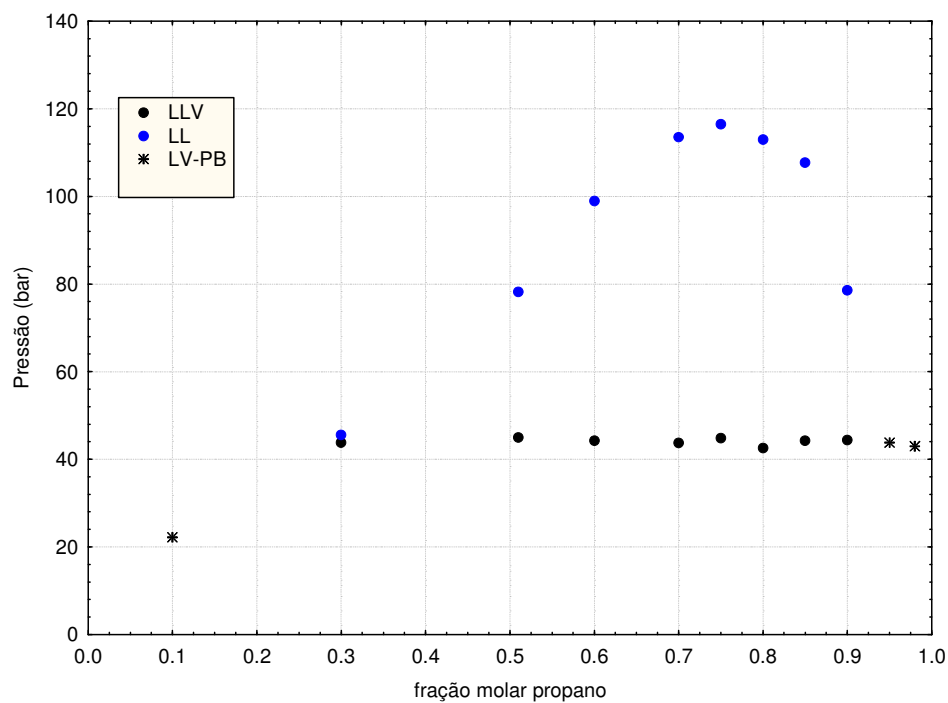


FIGURA 4.20 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP NA TEMPERATURA DE 383,15 K

TABELA 4.19 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – NMP NA TEMPERATURA DE 393,15 K

| T = 393,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 22,7 | 0,2 | LV-PB |
| 0,3 | 44,8 | 0,2 | LV-PB |
| 0,51 | 73 | 0,1 | LV-PB |
| 0,6 | 93,8 | 0,2 | LF |
| 0,7 | 104,5 | 0,2 | LF |
| 0,75 | 105,3 | 0,1 | LF |
| 0,8 | 102,5 | 0,2 | LF |
| 0,85 | 98,3 | 0,2 | LF |
| 0,9 | 72,7 | 0,4 | LF |
| 0,95 | 54,5 | 0,2 | LF |
| 0,98 | 47,9 | 0,4 | LF |

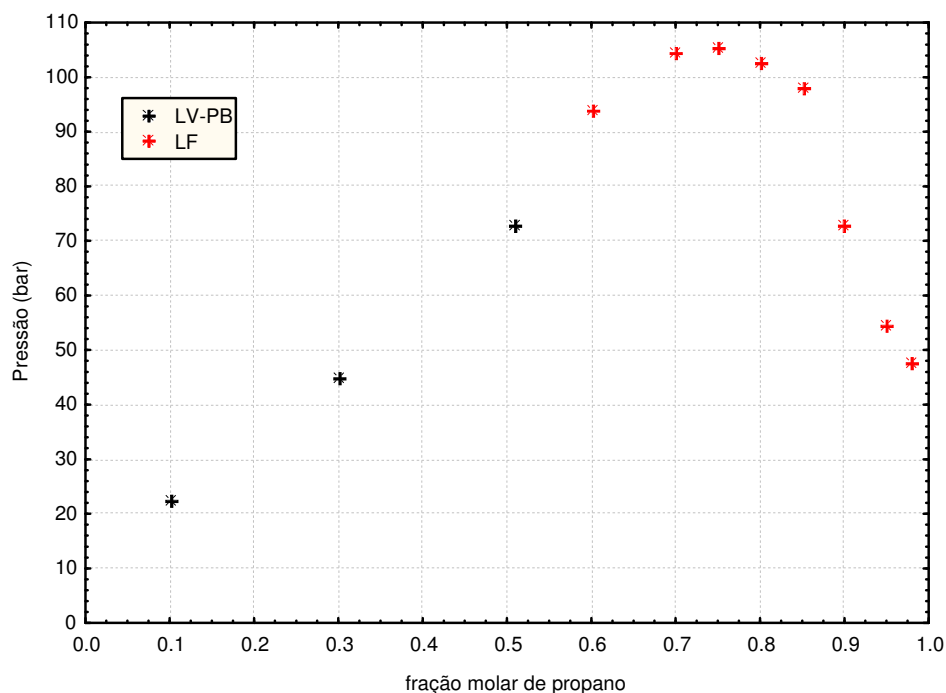


FIGURA 4.21 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP NA TEMPERATURA DE 393,15 K

De forma geral, o sistema Propano - NMP apresenta um comportamento muito parecido com o sistema Propano - DMF. O fato do NMP ter um peso molecular e uma polaridade maior que o DMF faz com que ele seja menos solúvel no propano (uma molécula apolar) e conseqüentemente, tenha uma

região de imiscibilidade líquido - líquido maior, ou seja, o propano é menos solúvel no NMP do que no DMF. Como consequência, o ponto crítico terminal superior (UCEP) ocorre em temperatura menor que no sistema Propano - DMF. A figura 4.22 mostra um diagrama P-T para o sistema Propano - NMP na composição de 90% em propano.

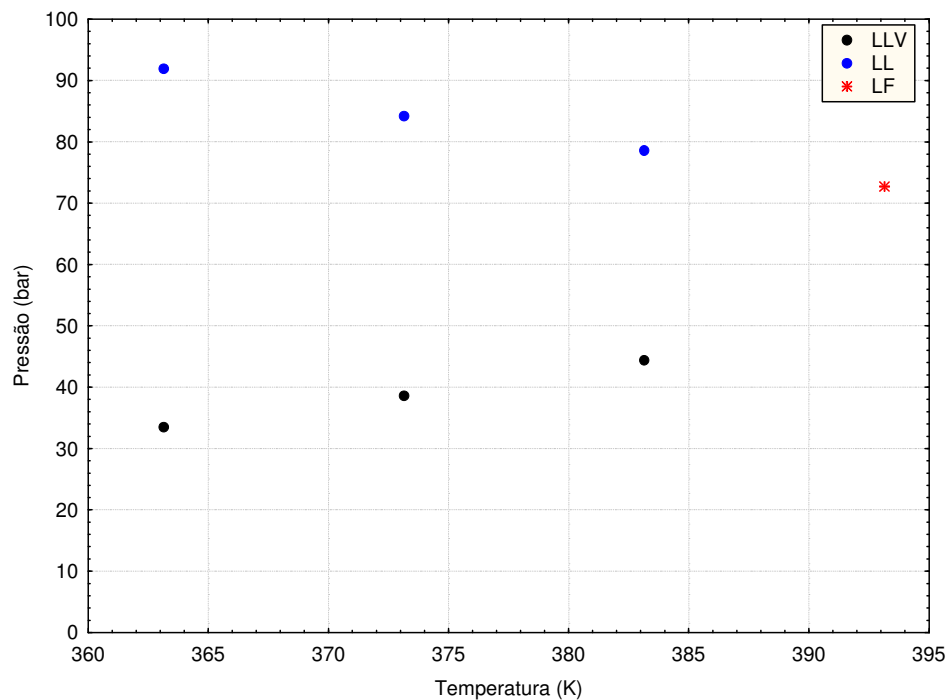


FIGURA 4.22 – DIAGRAMA P-T DO SISTEMA PROPANO - NMP PARA FRAÇÃO MOLAR DE 90% EM PROPANO

A Figura 4.23 mostra a influência da temperatura sobre a região de imiscibilidade líquido – líquido para o sistema Propano - NMP. Um aumento de temperatura faz com que a região de imiscibilidade diminua. Por exemplo, para a isoterma de 363,15 K, a pressão necessária para tornar o sistema miscível (monofásico) é superior a 160 bar para uma fração molar de propano igual a 0,7, enquanto, na mesma composição e na temperatura de 373,15 K, esta pressão não chega a 140 bar.

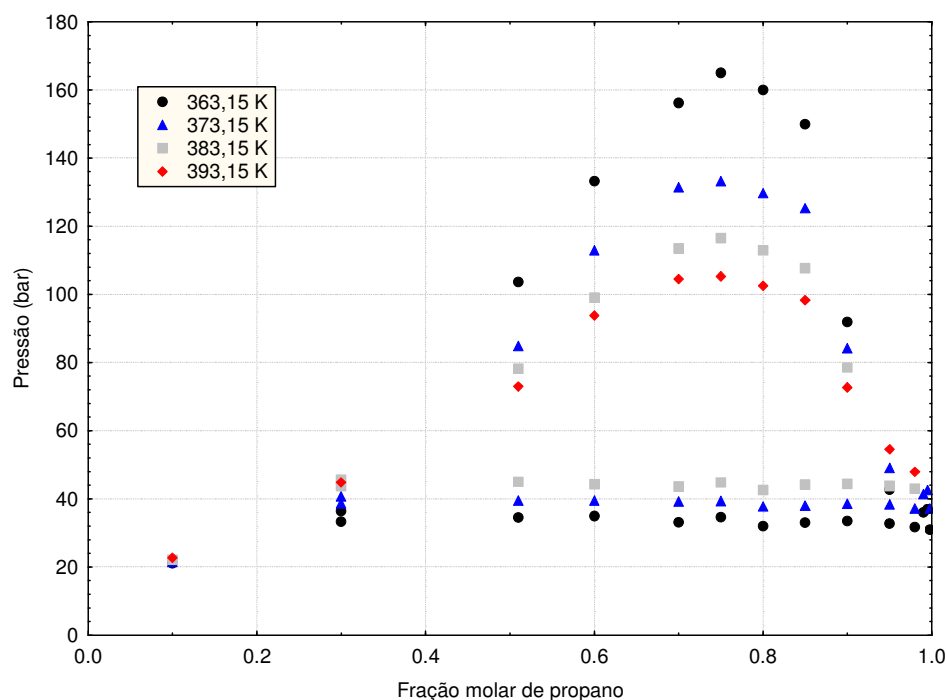


FIGURA 4.23 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REGIÃO DE IMISCIBILIDADE LÍQUIDO - LÍQUIDO PARA O SISTEMA PROPANO - NMP

É importante salientar que de forma semelhante ao sistema Propano - DMF (figura 4.6), o sistema Propano - NMP, na temperatura de 393,15 K, não apresenta a transição do tipo líquido - líquido - vapor conforme mostra a Figura 4.21. Isto ocorre porque a temperatura e a pressão de transição são maiores que o ponto crítico do propano.

4.4 SISTEMAS PROPANO - NMP - METANOL

O metanol foi utilizado como um co-solvente nas proporções de 1 para 1 e 1 para 2 em relação ao NMP, numa faixa de temperatura variando de 363,15 K a 393,15 K.

4.4.1 Sistemas Propano – NMP - Metanol com Razão Molar NMP/Metanol (1:1)

TABELA 4.20 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K

| T = 363,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 18,7 | 0,2 | LV-PB |
| 0,5 | 51,3 | 0,1 | LL |
| 0,5 | 34,2 | 0,1 | LLV |
| 0,6 | 64,6 | 0,2 | LL |
| 0,6 | 33,9 | 0 | LLV |
| 0,7 | 80,8 | 0,2 | LL |
| 0,7 | 33,4 | 0,05 | LLV |
| 0,75 | 86,1 | 0,2 | LL |
| 0,75 | 34,4 | 0,1 | LLV |
| 0,8 | 76,3 | 0,2 | LL |
| 0,8 | 34,3 | 0,1 | LLV |
| 0,85 | 60,9 | 0,3 | LL |
| 0,85 | 33,6 | 0,1 | LLV |
| 0,92 | 36,9 | 0,1 | LL |
| 0,92 | 34,6 | 0,1 | LLV |

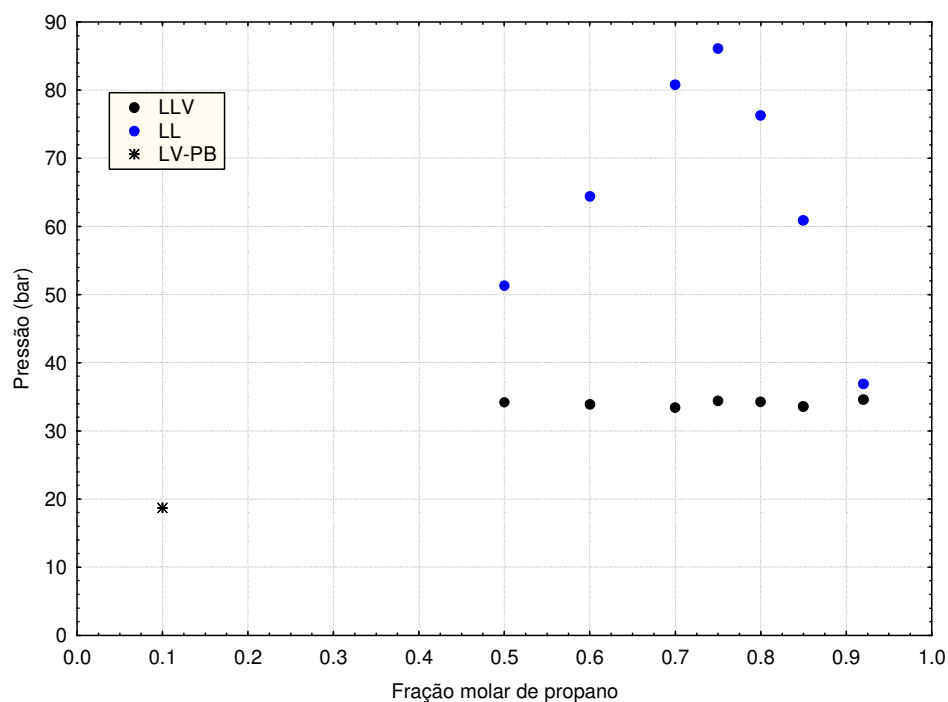


FIGURA 4.24 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K

TABELA 4.21 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K

| T = 373,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 19,2 | 0,1 | LV-PB |
| 0,5 | 51,3 | 0,1 | LL |
| 0,5 | 40,5 | 0,2 | LLV |
| 0,6 | 62,2 | 0,2 | LL |
| 0,6 | 40,4 | 0,1 | LLV |
| 0,7 | 80,8 | 0,2 | LL |
| 0,7 | 40,7 | 0,1 | LLV |
| 0,75 | 81,3 | 0,2 | LL |
| 0,75 | 40,7 | 0,2 | LLV |
| 0,8 | 78,4 | 0,2 | LL |
| 0,8 | 40,7 | 0,2 | LLV |
| 0,85 | 64,5 | 0,2 | LL |
| 0,85 | 40,1 | 0,1 | LLV |
| 0,92 | 41,3 | 0,1 | LL |
| 0,92 | 40,5 | 0,1 | LLV |

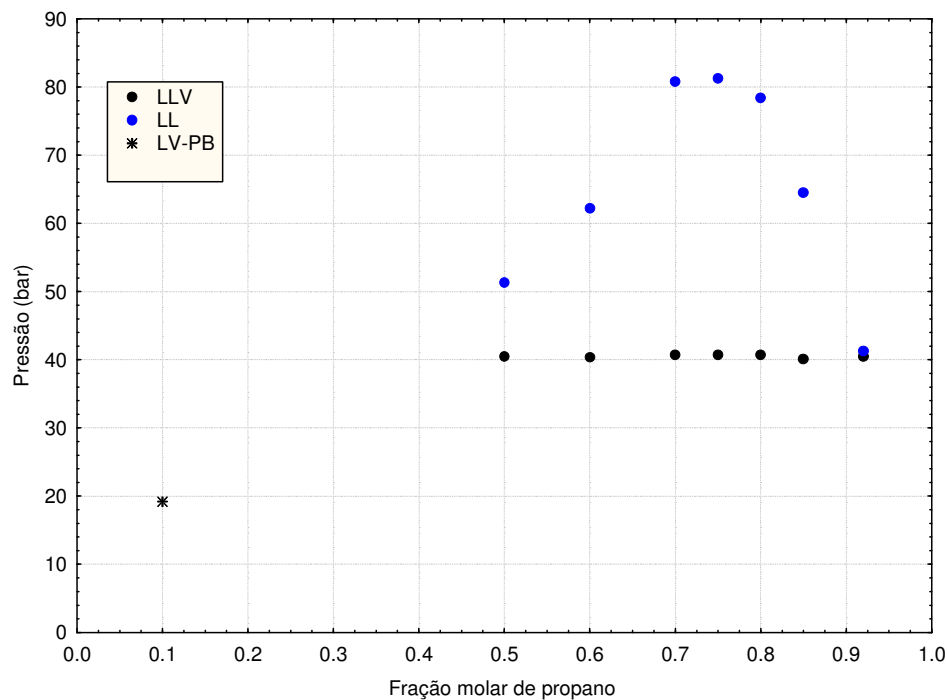


FIGURA 4.25 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K

TABELA 4.22 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K

| T = 383,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 21,1 | 0,2 | LV-PB |
| 0,45 | 53,1 | 0,2 | LL |
| 0,45 | 48,4 | 0,2 | LLV |
| 0,55 | 58,2 | 0,2 | LL |
| 0,55 | 46,4 | 0,1 | LLV |
| 0,7 | 84 | 0,1 | LL |
| 0,7 | 46,2 | 0,1 | LLV |
| 0,75 | 89,1 | 0,2 | LL |
| 0,75 | 45,8 | 0,2 | LLV |
| 0,8 | 87,5 | 0,1 | LL |
| 0,8 | 45,7 | 0,2 | LLV |
| 0,9 | 70,1 | 0,2 | LL |
| 0,9 | 46,6 | 0,2 | LLV |

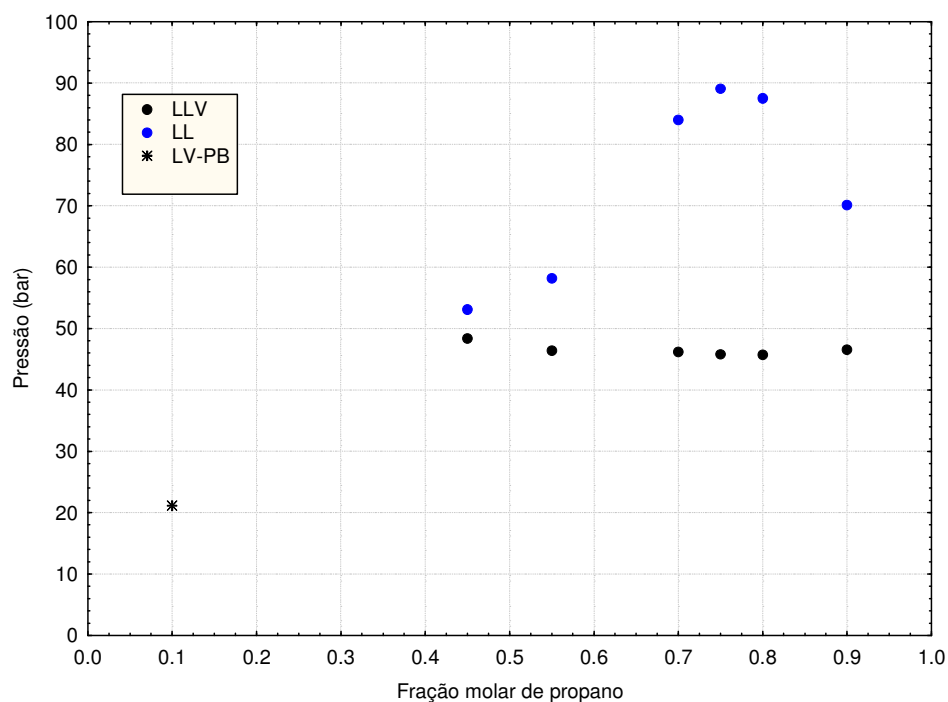


FIGURA 4.26 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K

TABELA 4.23 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K

| T = 393,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 19,6 | 0,1 | LV-PB |
| 0,5 | 62,9 | 0,2 | LV-PB |
| 0,6 | 68,5 | 0,2 | LF |
| 0,7 | 76,3 | 0,1 | LF |
| 0,75 | 79,2 | 0,2 | LF |
| 0,8 | 77,8 | 0,2 | LF |
| 0,85 | 69,6 | 0,1 | LF |
| 0,92 | 55,3 | 0,1 | LF |

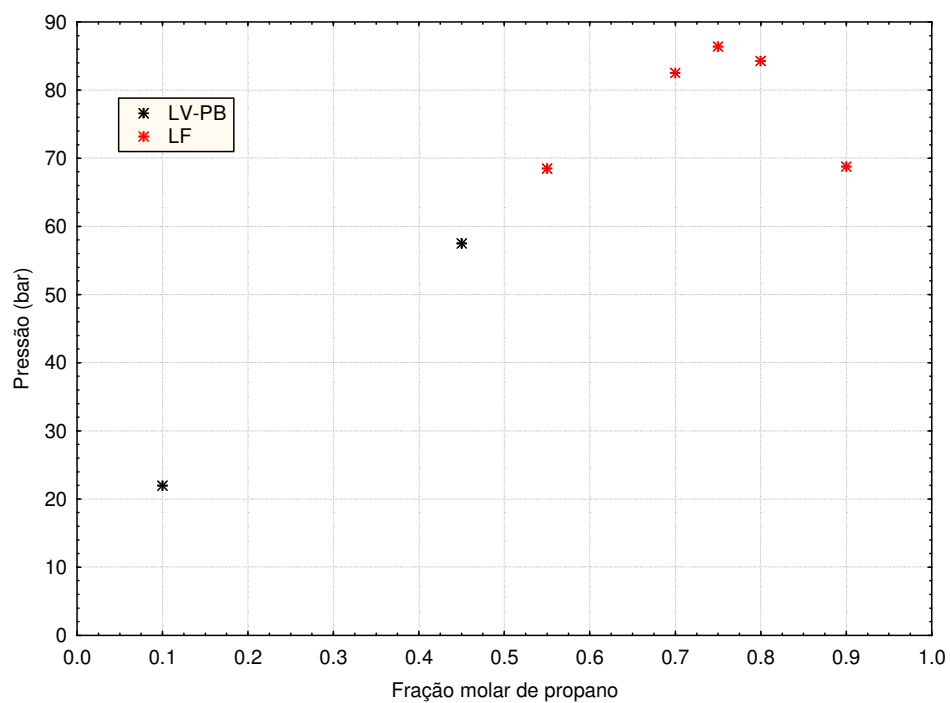


FIGURA 4.27 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K

4.4.2 Sistemas Propano - NMP - Metanol com Razão Molar NMP/Metanol (2:1)

TABELA 4.24 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K

| T = 363,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 20,4 | 0,05 | LV-PB |
| 0,45 | 53,8 | 0,2 | LL |
| 0,45 | 35,5 | 0,2 | LLV |
| 0,55 | 65,3 | 0,2 | LL |
| 0,55 | 34,9 | 0,05 | LLV |
| 0,7 | 99,8 | 0,2 | LL |
| 0,7 | 34,7 | 0,1 | LLV |
| 0,75 | 103,8 | 0,1 | LL |
| 0,75 | 33,3 | 0,2 | LLV |
| 0,8 | 101,6 | 0,2 | LL |
| 0,8 | 33 | 0,1 | LLV |
| 0,9 | 81,3 | 0,2 | LL |
| 0,9 | 34,3 | 0,1 | LLV |

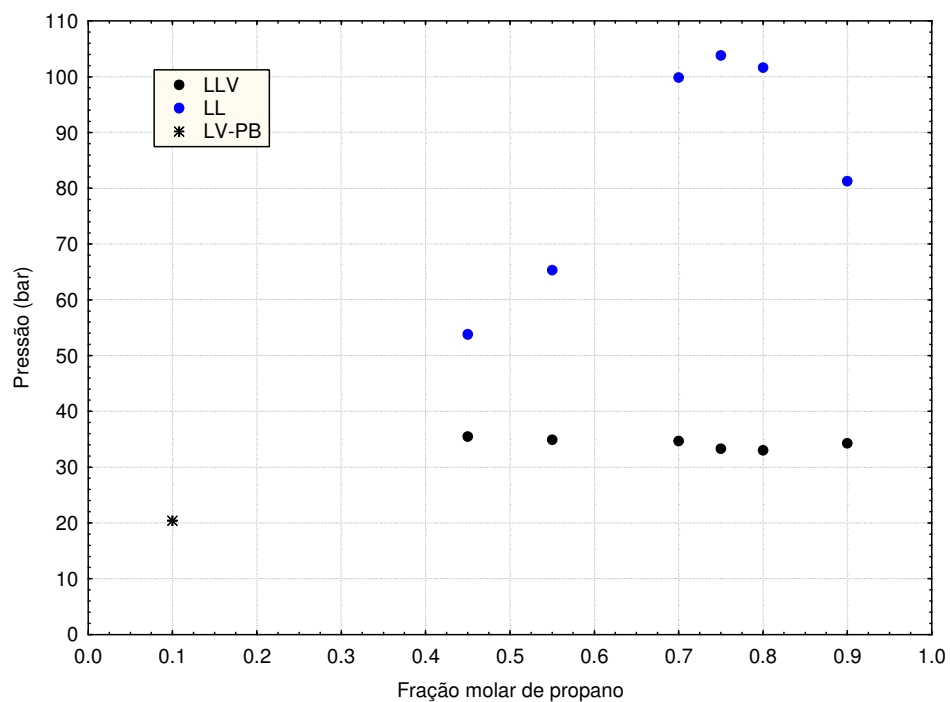


FIGURA 4.28 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K.

TABELA 4.25 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K

| T = 373,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 20,6 | 0,1 | LV-PB |
| 0,45 | 51,8 | 0,1 | LL |
| 0,45 | 41,6 | 0,1 | LLV |
| 0,55 | 61,4 | 0,2 | LL |
| 0,55 | 40,4 | 0,1 | LLV |
| 0,7 | 89,8 | 0,2 | LL |
| 0,7 | 40 | 0,2 | LLV |
| 0,75 | 93,4 | 0,2 | LL |
| 0,75 | 38,8 | 0,2 | LLV |
| 0,8 | 92,9 | 0,2 | LL |
| 0,8 | 38,5 | 0,1 | LLV |
| 0,9 | 72,3 | 0,2 | LL |
| 0,9 | 40,3 | 0,1 | LLV |

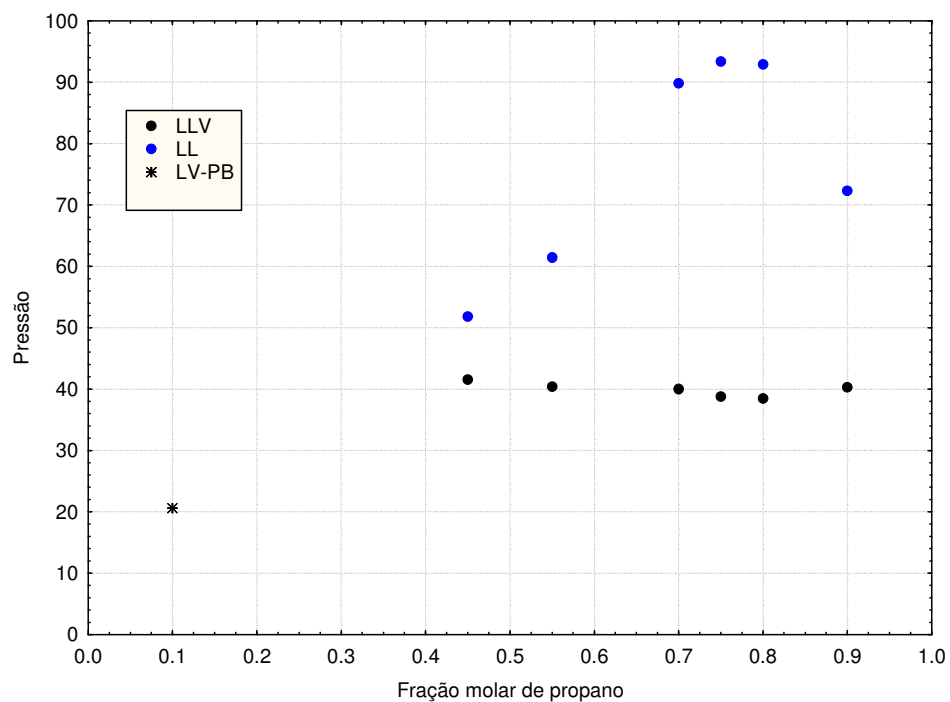


FIGURA 4.29 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K.

TABELA 4.26 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K

| T = 383,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 21,1 | 0,2 | LV-PB |
| 0,45 | 53,1 | 0,2 | LL |
| 0,45 | 48,4 | 0,2 | LLV |
| 0,55 | 58,2 | 0,2 | LL |
| 0,55 | 46,4 | 0,1 | LLV |
| 0,7 | 84 | 0,1 | LL |
| 0,7 | 46,2 | 0,1 | LLV |
| 0,75 | 89,1 | 0,2 | LL |
| 0,75 | 45,8 | 0,2 | LLV |
| 0,8 | 87,5 | 0,1 | LL |
| 0,8 | 45,7 | 0,2 | LLV |
| 0,9 | 70,1 | 0,2 | LL |
| 0,9 | 46,6 | 0,2 | LLV |

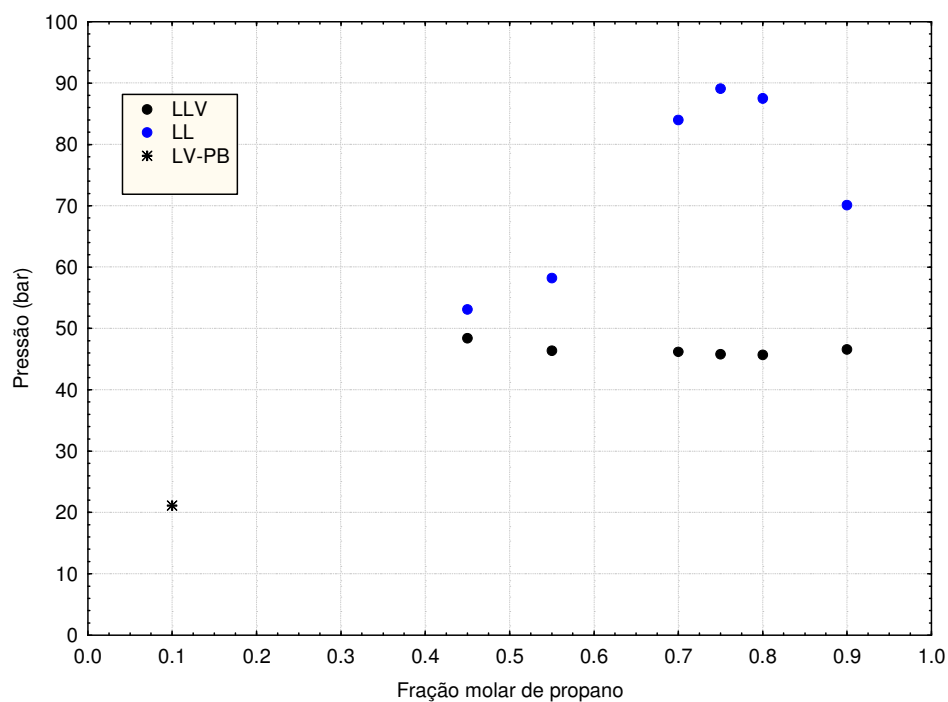


FIGURA 4.30 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K

TABELA 4.27 - DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K

| T = 393,15 K | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|
| Fração molar de propano | Pressão (bar) | σ (bar) | Transição |
| 0,1 | 22 | 0,1 | LV-PB |
| 0,45 | 57,5 | 0,1 | LV-PB |
| 0,55 | 68,5 | 0,1 | LF |
| 0,7 | 82,5 | 0,1 | LF |
| 0,75 | 86,4 | 0,2 | LF |
| 0,8 | 84,3 | 0,1 | LF |
| 0,9 | 68,8 | 0,5 | LF |

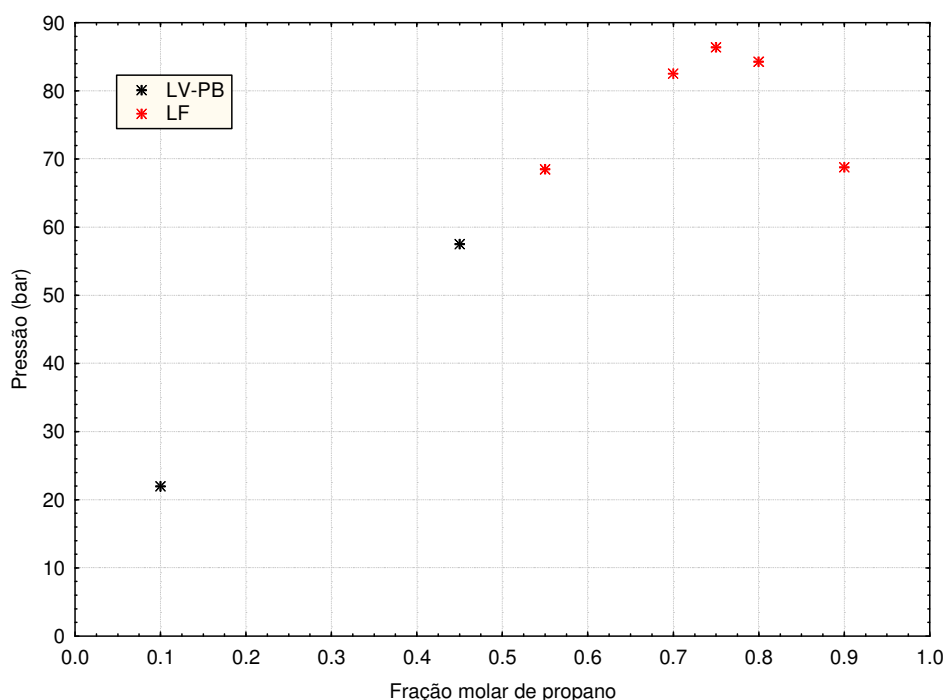


FIGURA 4.31 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K

De forma semelhante ao sistema Propano - DMF, a presença de metanol diminui bastante a região de imiscibilidade líquido - líquido para o sistema Propano - NMP. A Figura 4.32 mostra o mesmo tipo de diagrama em que as abscissas estão em base livre de metanol como na Figura 4.17. Neste caso, para a temperatura de 373,15 K e fixando a mistura de Propano – NMP em 80% de propano, a adição de metanol numa proporção equimolar em

relação ao NMP pode diminuir a pressão de transição de 133 bar para aproximadamente 75 bar. Usando uma razão molar NMP/metanol de 2 para 1 provoca uma diminuição na pressão de transição de mais de 40 bar.

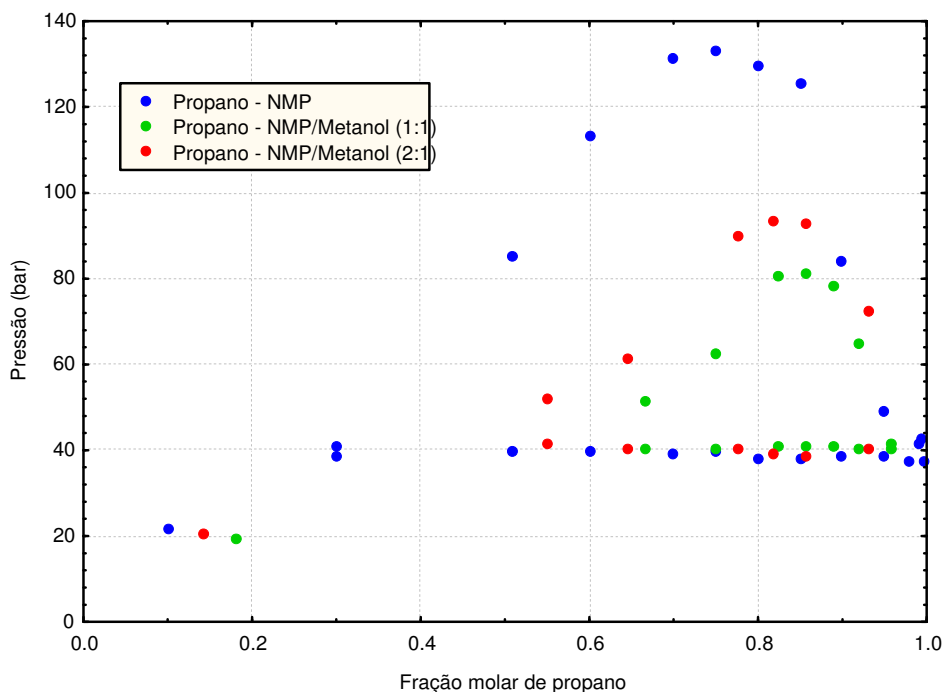


FIGURA 4.32 – INFLUÊNCIA DO METANOL NA REGIÃO DE IMISCIBILIDADE LÍQUIDO – LÍQUIDO PARA O SISTEMA PROPANO - NMP. DIAGRAMA COM AS ABSCISSAS EM BASE LIVRE DE METANOL

4.5 COMPARATIVO ENTRE OS SISTEMAS PROPANO – DMF E PROPANO - NMP

As Figuras 4.33 a 4.36 mostram um comparativo entre os dois sistemas binários para as temperaturas investigadas. Nestas figuras, para uma comparação mais quantitativa, foi utilizada a fração mássica do propano como eixo das abscissas em vez da fração molar. Os dois sistemas apresentam comportamento de fases semelhante. O sistema Propano – NMP tem uma região de imiscibilidade líquido - líquido maior que o sistema Propano – DMF. Este fato é esperado na medida em que o binário Propano - NMP apresenta uma assimetria maior em termos de tamanho e polaridade.

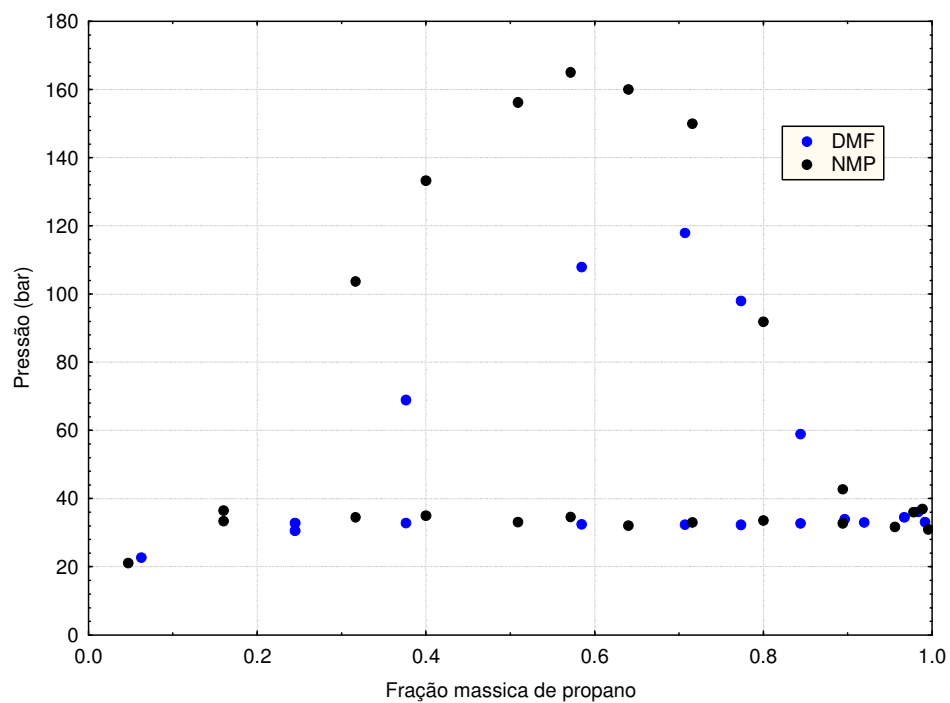


FIGURA 4.33 - COMPARATIVO ENTRE OS SISTEMAS PROPANO – DMF E PROPANO – NMP TEMPERATURA DE 363,15 K

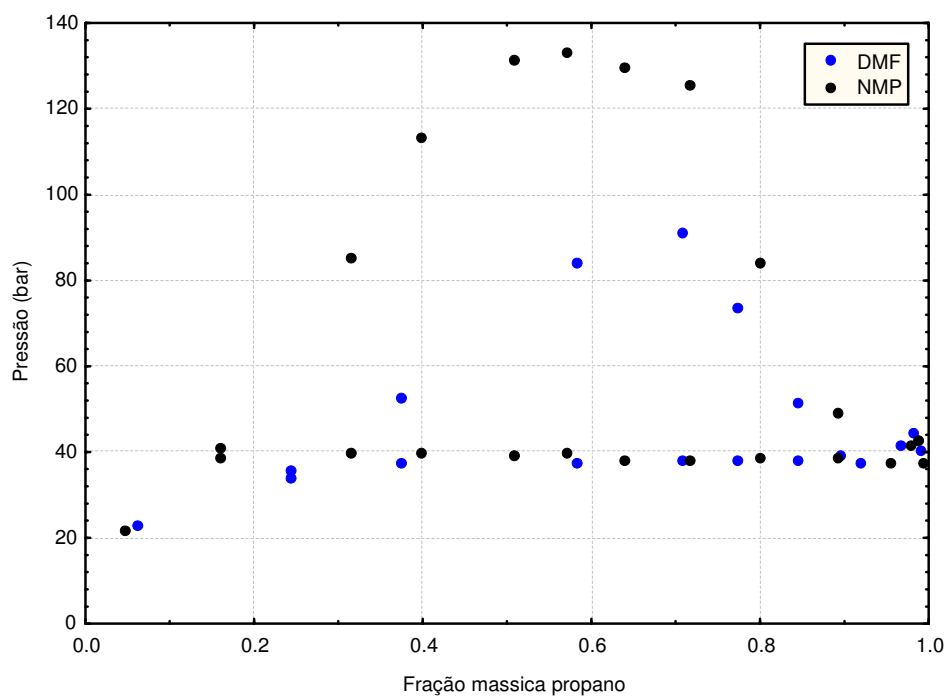


FIGURA 4.34 - COMPARATIVO ENTRE OS SISTEMAS PROPANO – DMF E PROPANO – NMP PARA TEMPERATURA DE 373,15 K

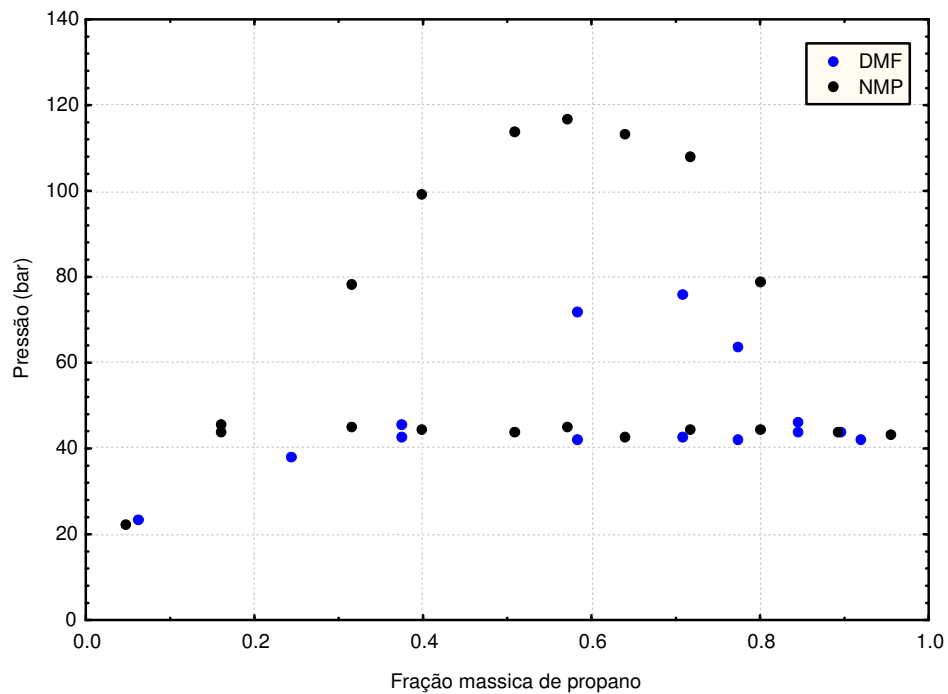


FIGURA 4.35 - COMPARATIVO ENTRE OS SISTEMAS PROPANO – DMF E PROPANO – NMP PARA TEMPERATURA DE 383,15 K

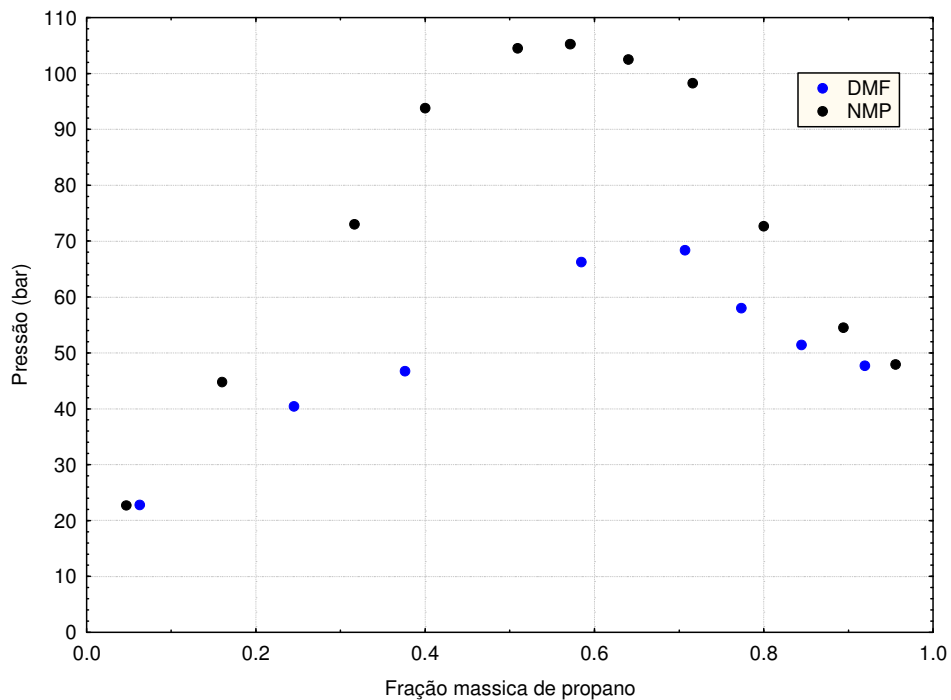


FIGURA 4.36 - COMPARATIVO ENTRE OS SISTEMAS PROPANO – DMF E PROPANO – NMP PARA A TEMPERATURA DE 393,15 K

4.6 CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS PROPANO – DMF E PROPANO – NMP DE ACORDO COM VAN KONYNENBURG E SCOTT (1980)

Para possibilitar melhor visualização do comportamento de fases, as figuras 4.37 e 4.38 mostram diagramas P-T contendo pontos de pressão de vapor dos componentes puros, pontos críticos dos componentes puros, pontos de equilíbrio LLV, UCEP, e os pontos de máximo encontrados representando os pontos críticos de mistura.

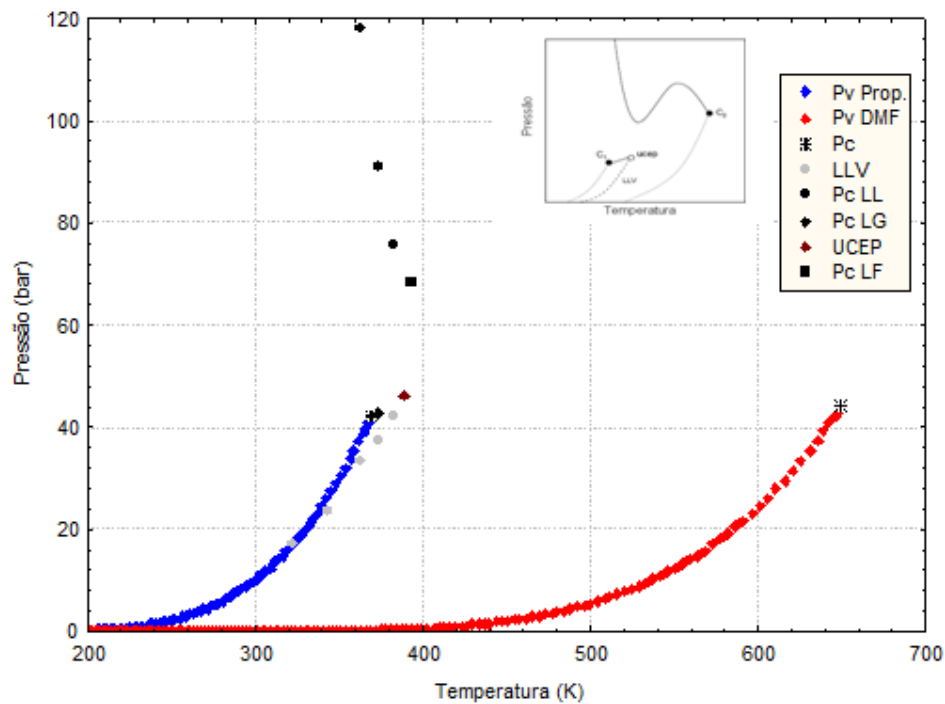


FIGURA 4.37 – TENDÊNCIAS DAS LINHAS CRÍTICAS PARA O SISTEMA PROPANO - DMF

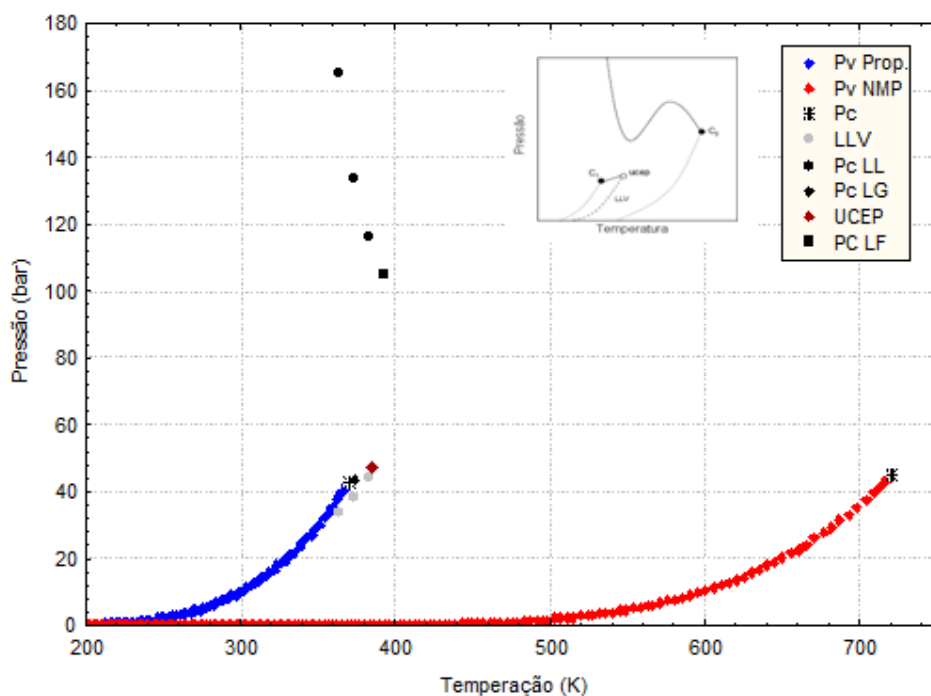


FIGURA 5.2 – TENDÊNCIAS DAS LINHAS CRÍTICAS PARA O SISTEMA PROPANO - NMP

A semelhança entre o comportamento de fases dos sistemas binários investigados neste trabalho leva a uma análise conjunta para os dois casos. É possível chegar às seguintes conclusões; a) a presença de imiscibilidade líquido – líquido em temperatura superior a crítica do propano demonstra que os sistemas tem um elevado grau de imiscibilidade; b) uma linha crítica deve partir do ponto crítico do propano e terminar no UCEP; c) a presença do ponto crítico LF sugere que uma outra linha crítica parte do ponto crítico do composto polar (DMF ou NMP) para pressões infinitas a temperaturas mais baixas. Portanto, de acordo com toda a discussão presente neste trabalho, é possível sugerir que os sistemas Propano – DMF e Propano - NMP possuem um diagrama do Tipo III, de acordo com a classificação de van Konynenburg e Scott.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foram apresentados dados de equilíbrio de fase a altas pressões de sistemas envolvendo propano, NMP, DMF e metanol em diversas faixas de composição e temperatura. Os resultados obtidos mostram que o esquema experimental utilizado foi adequado. Foram encontradas transição de fase do tipo LL, LLV, LV e LF. Um aumento de temperatura provoca um aumento na solubilidade líquido – líquido, caracterizando uma transição do tipo UCST com a presença de um ponto critico terminal superior (UCEP). Para uma mesma temperatura e composição de propano, o sistema Propano - DMF apresentou uma pressão de transição LL menor que o sistema Propano - NMP. A presença de metanol diminui a região de imiscibilidade líquido-líquido tanto em sistemas com DMF quanto em sistemas com NMP. Os resultados permitem sugerir que os sistemas Propano - DMF e Propano - NMP possuem um diagrama de fase do Tipo III de acordo com a classificação de van Konynenburg e Scott.

Adicionalmente a este estudo, é importante realizar a modelagem termodinâmica, utilizando os dados levantados neste trabalho para gerar alguns parâmetros termodinâmicos. Estes parâmetros podem enriquecer o conhecimento sobre os sistemas investigados.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 2.1 - DIAGRAMA P-T DE LINHAS CRÍTICAS PARA SISTEMAS BINÁRIOS | |
| | 08 |
| FIGURA 2.2 - DIAGRAMA DO TIPO III..... | 09 |
| FIGURA 2.3 - DIAGRAMA DO TIPO IV..... | 10 |
| FIGURA 2.4 – ESQUEMA GLOBAL DO PROCESSO DE REFINO..... | 12 |
| FIGURA 2.5 - ESQUELETO MOLECULAR DO DMF E DO NMP..... | 13 |
| FIGURA 2.6 - DIAGRAMA DE FASE DE SISTEMAS COM CO ₂ E DIVERSOS SOLVENTES | |
| POLARES..... | 15 |
| FIGURA 3.1 - ESQUEMA ESPERIMENTAL UTILIZADO NESTE TRABALHO | |
| | 18 |
| FIGURA 3.2 - CELULA DE EQUILÍBRIO EMPREGADA NESTE TRABALHO | |
| | 19 |
| FIGURA 3.3 - DETALHES DO PISTÃO UTILIZADO PARA MUDAR A PRESSÃO NO | |
| INTERIOR DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO..... | 20 |
| FIGURA 3.4 - ESQUEMA DE VEDAÇÃO DAS JANELAS..... | 20 |
| FIGURA 3.5 - CAMISA DE AQUECIMENTO ACOPLADA À CELULA DE EQUILÍBRIO | |
| | 22 |
| FIGURA 3.6 - VALIDAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL..... | 25 |
| FIGURA 4.1 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE | |
| 323,15 K..... | 28 |
| FIGURA 4.2 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE | |
| 343,15 K..... | 29 |
| FIGURA 4.3 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE | |
| 363,15 K..... | 30 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 4.4 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 31 |
| FIGURA 4.5 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 32 |
| FIGURA 4.6 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 33 |
| FIGURA 4.7 - DIAGRAMA P-T DO SISTEMA PROPANO - DMF A 90% EM PROPANO | 34 |
| FIGURA 4.8 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF EM VÁRIAS TEMPERATURAS..... | 35 |
| FIGURA 4.9 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K..... | 36 |
| FIGURA 4.10 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 37 |
| FIGURA 4.11 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 38 |
| FIGURA 4.12 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 39 |
| FIGURA 4.13 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K..... | 40 |
| FIGURA 4.14 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 41 |
| FIGURA 4.15 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 42 |
| FIGURA 4.16 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 43 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 4.17 - INFLUÊNCIA DO METANOL NA REGIÃO DE IMISCIBILIDADE LÍQUIDO – LÍQUIDO DO SISTEMA PROPANO - DMF PARA TEMPERATURA DE 363,15 K. DIAGRAMA COM AS ABSCISSAS EM BASE LIVRE DE METANOL | 44 |
| FIGURA 4.18 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP NA TEMPERATURA DE 363,15 K..... | 46 |
| FIGURA 4.19 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP NA TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 48 |
| FIGURA 4.20 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP NA TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 49 |
| FIGURA 4.21 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP NA TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 50 |
| FIGURA 4.22 - DIAGRAMA P-T DO SISTEMA PROPANO - NMP PARA FRAÇÃO MOLAR DE 90% EM PROPANO..... | 51 |
| FIGURA 4.23 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REGIÃO DE IMISCIBILIDADE LÍQUIDO - LÍQUIDO PARA O SISTEMA PROPANO – NMP..... | 52 |
| FIGURA 4.24 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K..... | 53 |
| FIGURA 4.25 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 54 |
| FIGURA 4.26 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 55 |
| FIGURA 4.27 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 56 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 4.28 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K..... | 57 |
| FIGURA 4.29 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 58 |
| FIGURA 4.30 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 59 |
| FIGURA 4.31 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA PROPANO – NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 60 |
| FIGURA 4.32 - INFLUÊNCIA DO METANOL NA REGIÃO DE IMISCIBILIDADE LÍQUIDO – LÍQUIDO PARA O SISTEMA PROPANO - NMP. DIAGRAMA COM AS ABSCISSAS EM BASE LIVRE DE METANOL..... | 61 |
| FIGURA 4.33 - COMPARATIVO ENTRE OS SISTEMAS PROPANO – DMF E PROPANO – NMP TEMPERATURA DE 363,15 K..... | 62 |
| FIGURA 4.34 - COMPARATIVO ENTRE OS SISTEMAS PROPANO – DMF E PROPANO – NMP TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 62 |
| FIGURA 4.35 - COMPARATIVO ENTRE OS SISTEMAS PROPANO – DMF E PROPANO – NMP TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 63 |
| FIGURA 4.36 - COMPARATIVO ENTRE OS SISTEMAS PROPANO – DMF E PROPANO – NMP TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 63 |
| FIGURA 4.37 – TENDÊNCIAS DAS LINHAS CRÍTICAS PARA O SISTEMA PROPANO – DMF | 64 |
| FIGURA 4.38 – TENDÊNCIAS DAS LINHAS CRÍTICAS PARA O SISTEMA PROPANO – NMP | 65 |

LISTA DE SIGLAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API – American Petroleum Institute

DMF - N, N – Dimetilformamida

FCC – Fluid Catalytic Cracking

HDS - Hidrodessulfurização

LCEP – Lower Critical End Point

LCST - Lower Critical Solution Temperature

LF – Líquido-Fluido

LL – Líquido-Líquido

LLV – Líquido-Líquido-Vapor

LV – Líquido-Vapor

LV-PB – Líquido-Vapor Ponto de Bolha

LV-PO – Líquido-Vapor Ponto de Orvalho

NMP - N - Metil 2 – Pirrolidona

NO_x – Oxidos de Nitrogênio

P-T – Pressão-Temperatura

P-x – Pressão Composição

UCST - Upper Critical Solution Temperature

UCEP - Upper Critical End Point

LISTA DE SÍMBOLOS

C_1 – Componente 1

C_2 – Componente 2

p_c – Pressão Crítica

P_c – Ponto Crítico

PM – Peso Molecular

P_v – Pressão de vapor

T_c – Temperatura Crítica

ω – Fator Acêntrico

σ – Desvio Padrão

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1.1 - VARIAÇÃO DO TEOR DE NITROGÊNIO COM AS FRAÇÕES DO PETRÓLEO REFINADO..... | 02 |
| TABELA 1.2 - CLASSES QUÍMICAS DE COMPOSTOS DE NITROGÊNIO PRESENTES NO PETRÓLEO..... | 02 |
| TABELA 3.1 – PROCEDÊNCIA E PUREZA DOS MATERIAIS EMPREGADOS NESTE TRABALHO..... | 17 |
| TABELA 3.2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS EMPREGADOS NESTE TRABALHO..... | 17 |
| TABELA 4.1 – SISTEMAS E FAIXAS DE TEMPERATURA INVESTIGADOS NESTE TRABALHO..... | 26 |
| TABELA 4.2 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 323,15 K..... | 27 |
| TABELA 4.3 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 343,15 K..... | 28 |
| TABELA 4.4 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 363,15 K..... | 29 |
| TABELA 4.5 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 30 |
| TABELA 4.6 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 31 |
| TABELA 4.7 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO - DMF NA TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 32 |
| TABELA 4.8 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K..... | 36 |

| | |
|---|----|
| TABELA 4.9 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 37 |
| TABELA 4.10 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 38 |
| TABELA 4.11 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| DMF/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 39 |
| TABELA 4.12 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K..... | 40 |
| TABELA 4.13 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 41 |
| TABELA 4.14 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 42 |
| TABELA 4.15 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| DMF/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 43 |
| TABELA 4.16 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| NMP NA TEMPERATURA DE 363,15 K..... | 45 |
| TABELA 4.17 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| NMP NA TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 47 |
| TABELA 4.18 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| NMP NA TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 49 |
| TABELA 4.19 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| NMP NA TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 50 |
| TABELA 4.20 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K..... | 53 |

| | |
|---|----|
| TABELA 4.21 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 54 |
| TABELA 4.22 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 55 |
| TABELA 4.23 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| NMP/METANOL (1:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 56 |
| TABELA 4.24 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 363,15 K..... | 57 |
| TABELA 4.25 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 373,15 K..... | 58 |
| TABELA 4.26 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 383,15 K..... | 59 |
| TABELA 4.27 – DADOS DE TRANSIÇÃO DE FASE PARA O SISTEMA PROPANO – | |
| NMP/METANOL (2:1) NA TEMPERATURA DE 393,15 K..... | 60 |

REFERÊNCIAS

ABBOUD, J. L. M.; NOTARIO R. **Critical Compilation of Scales of Solvent Pmometers**. Pure Appl. Chem., v. 71, p. 645–718, 1999.

AL-JIMAZ, A. S. *et al.* **Liquid-Liquid measurements for ternary system of hexadecane + 1,3,5Trimethylbenzene + N-Methyl-2-Pyrrolidone**. Journal of Chemical Engineering & Data, v. 51, p. 1026-1030, 2006.

ARCE-CASTILLO, Pedro Felipe. **Modelagem do equilíbrio multifásico e de fenômenos críticos em sistemas ternários contendo dióxido de carbono + polímero + co-solvente usando equações de estado**. Tese de Doutorado - Unicamp –SP, 2005.

BERTUCO, A.; VETTER, G. **High pressure process technology: Fundamentals and applications** (Industrial Chemistry Library, 9). Amsterdam: ELSEVIER, 2001.

BENDER, J. P. *et al.* **High-Pressure cloud point data for the system glycerol + olive oil + n-butane + AOT**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 25, 2008.

BLANCO, B.; BELTRAN S.; CABEZAS, J. L. **Phase equilibria of binary systems formed by hydrocarbons from petroleum fractions and the solvents N- Methylpyrrolidone and NN-Dimethylformamide**. Journal of Chemical Engineering & Data, v. 42, p. 938-942, 1997.

BLANCO, B. *et al.* **Vapor-Liquid equilibria of the ternary system Benzene + n-Heptene + N-Methylpyrrolidone (NMP) at 101,33 kPa**. Journal of Chemical Engineering & Data, v. 47, p.1167-1170, 2002.

BOWMAN, R. E. **Experiments towards the synthesis of the ergot alkaloids and related structures. 2. New alkylations on Alfa-carbon and Nitrogen in Alpha-Amidoketones**. Journal of the Chemical Society, v. 10, p. 2126-2133, 1980.

BROWARZIK, D.; LAUX, H.; RAHIMIAN, I. **Asphaltene flocculation in crude oil systems**. Fluid Phase Equilibria. v. 154, p. 285-300, 1998.

BRUNNER, E. **Fluid mixtures at high pressures: II. Phase separation and critical phenomena of (ethane + an n-alkanol) and of (ethane + methanol) and (propane + methanol)**. J. Chem. Thermodynamics, v. 17, p. 871-885, 1985.

BRUNNER, G.; TEICH, J.; DOHRN, R. **Phase equilibria in systems containing hydrogen, carbon dioxide, water and hydrocarbons**. Fluid Phase Equilibria, v. 100, p. 253-268, 1994.

CANZIANI, Daniel B. **Comportamento de fases a alta pressão de frações pesadas do petróleo em propano e n-butano**. Dissertação de mestrado - PIPE/UFPR, 2008.

CANZIANI, D. B. *et al.* **Equilíbrio de fases em alta pressão de frações pesadas do petróleo em propano e n-butano**. RIO OIL & GÁS EXPO and CONFERENCE, IBP2227_08., 2008.

CHEMICAL STRUCTURE DRAW. Disponível em <www.emolecules.com>, 2010.

CHRISTOPHER, J. G.; FRED, P.; RADOSZ, M. **Behavior of Telechelic Polyisobutylene (PIB) in Subcritical and Supercritical Fluids. 2. PIB size, solvent polarity, and Dihydroxy PIB (11K) in etane, propane, carbon dioxide, and dimethyl ether**. Macromolecules, v. 27, p. 4981-4985, 1994.

DELLA-PORTA, G.; VOLPE, M. C.; REVERCHON, E. **Supercritical cleaning of rollers for printing and packing industry**. The Journal of Supercritical Fluids, v. 37, p. 409-416, 2006.

DIXON, P. J.; JOHNSTON, K. P. **Supercritical Fluids**: Encyclopedia of Separation Technology. New York: John Wiley and Sons, 1997.

DOMANSKA, U.; LACHWA, J.; GONZALEZ J. A. **Thermodynamics of binary mixtures containing N-Methyl-2-Pyrrolidone: VLE measurements for systems with ethers**. Fluid Phase Equilibria, v. 235, p. 182-190, 2005.

DURAN-VALENCIA, C.; GALICIA-LUNA, L. A.; RICHON, D. **Phase equilibrium data for the binary system DMF+ethylene and DMF+ethane at several temperatures up to 18MPa**. Fluid Phase Equilibria, v. 203, p. 295-307, 2002.

FANDARY, M. S. *et al.* **Extraction of Penthilenbenzene from high molar mass alkanes (C₁₄ and C₁₇) by N-Methyl-2-Pyrrolidone**. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 38, p. 455-460, 2006.

FOLIE, B.; RADOSZ, M.; **Phase equilibria in high-pressure polyethylene technology**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 34, p. 1501-1516, 1995.

GALIVEL-SOLASTIOUK, F.; LAUGIER, S.; RICHON, D. **Vapour-Liquid Equilibrium data for the propane methanol and propane methanol carbon-dioxide system**. Fluid Phase Equilibria, v. 28, p. 73-85, 1986.

HANKINSON, R. W.; THOMSON, G. H. **A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures**. AIChE Journal, v. 25, p. 653-663, 1979.

HEGEL, P. E. *et al.* **Phase equilibria of near critical CO₂ + propane mixtures with fixed oils in the LV, LL and LLV region**. J. of Supercritical Fluids, v. 37, p. 316-322, 2006.

KIRAN, E.; DEBENEDETTI, P. G.; PETERS, C. J. **Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1994.

LEE, M. L. *et al.* **Determanation and mutagenic activity of nitrogen-containing thiophenic compounds in coal-derived products**. Fuel, v.65, p. 711-714, 1986.

LEE, M. L. *et al.* **Selective Gas-Cromatografy stationary phases for nitrogen-containing Polycyclic aromatic-compounds**. Int. J. of Env. Anal. Chem., v.28, p. 263-278, 1987.

LI, M.; LARTER, S. R.; STTODART, D. **Liquid Cromatografy Separation for pirrole and piridyne nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oil suitable for rapid characterization of geochemical samples**. Anal. Chem, v.64, p.1337-1344, 1992.

Liu, Z.M. *et al.* **Phase Equilibria of the CO₂-Jiangsu Crude Oil System and Precipitation of Heavy Components Induced by Supercritical CO₂**. Journal of Supercritical Fluids, 1999, 16, 1, 27-31.

MURRIETA-GUEVARA, F.; RODRIGUEZ, A.T. **Liquid density as a function of temperature of five organic solvents**. Journal of Chemical Engineering Data, v. 29, p. 204–206, 1984.

NDIAYE, P. M. *et al.* **Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures.** Journal of Supercritical Fluids, v. 37, p. 29-37, 2006.

OLIVEIRA, E. C. **Estudo dos Compostos Nitrogenados em Frações do Petróleo.** Tese de Doutorado - IQ-UFRGS, 2004.

PETERS, C. J. *et al.* **Volume Expansions and Vapour- Liquid Equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 8, p. 205-216, 1995.

PRAUSNITZ, J. M.; AZEVEDO, E. G.; LICHTENTHALER, R. N. **Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria.** Third Edition. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

RAJASINGAAM, R. *et al.* **Solubility of carbon dioxide in dimethylsulfoxide and N-methyl-2-pyrrolidone at elevated pressure.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 31, p. 227-234, 2004.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B.E. **The properties of gases and liquids.** Fourth Edition. New York: McGraw-Hill Book Company, 1987.

ROBINSON, B. D. *et al.* **The Equilibrium Phase Properties of the propane-methanol and n-butane-methanol binary systems.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 70, 1992.

ROVETTO, L. J.; PETERS, C. J.; BRIGNOLE, E. A. **Phase equilibrium behavior for hydrogenolysis components: three phase equilibria LLV and retrograde behavior.** J. of Supercritical Fluids. v. 34, p. 183-187, 2005.

ROWLINSON, J.; SWINTON, F. **Liquids and liquids mixtures.** Third edition, London: Butterworth & Co, 1982.

SABIRZYANOV, A. N. *et al.* **Phase equilibria in the - Triethylene Glycol and Tetraethylena Glycol – Supecritical Propane systems.** Theoretical Foundations of Chemical Engineering, v. 35, p. 573-578, 2001.

SCHWARS, C. E. *et al.* **The influence of functional end groups on the high-pressure phase equilibria of long chain molecules in supercritical propane.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 46, p. 233-237, 2008.

SIMÃO, Leonardo M. **Otimização da Programação da Produção em Refinarias de Petróleo utilizando Algoritmos Genéricos e Co-evolução Cooperativa.** Dissertação de mestrado - PUC-RJ, 2004.

SPENCER, C. F.; DANNER, R. P. **Improved equation for prediction of saturated liquid density.** Journal of Chemical Engineering Data, v. 17, p. 236-241, 1972.

LETCHER, T. M. **Chemical Thermodynamics:** Volume 2. London: M L McGashan, 1978.

THOMSON, G. H.; BROBST, K. R.; HANKINSON, R. W. **A improved correlation for density of compressed liquids and liquids mixtures.** AIChE Journal, v. 28, p. 671-676, 1982.

Van KONYNENBURG, P. H.; SCOTT, R. L. **Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures.** Phil. Trans. Royal Soc., v. 298, p. 495-540, 1980.

WANG J.L., WU G.W., SADUS R.J., **Closed-loop liquid-liquid equilibria and the global phase behaviour of binary mixtures involving hard-sphere + van der Waals interactions,** *Mol. Phys.*, 2000, 98, 715-723.

WHITEHURST, D. D. *et al.* **Hidrodessulfurization kinetics and mechanism of 4,6-dinethyldibenzothiophene over NiMo catalyst supported on carbon.** Journal of Molecular Catalysis, v. 155, p. 101-109, 2000.

WIWEL, P. *et al.* **Influence of trace amounts of nitrogen compounds on the achievement of future sulfur specifications in diesel fuels – Part 2: HDS inhibition studies with real feeds and isolated N-compound fractions.** American Chemical Society, v. 219, p. 246-247, 2000.

YOO, *et al.* **High Pressure vapour-liquid equilibrium data and modeling of propane + methanol and propane + ethanol systems.** Journal of Chemical & Engineering Data, v. 49, p. 426-429, 2004.

RESUMO

O projeto de processos que envolvem misturas fluidas a altas pressões necessita de um conhecimento prévio sobre o comportamento de fases. Frações pesadas do petróleo são conhecidas por possuírem um alto teor em compostos aromáticos com a presença de nitrogênio e enxofre. A remoção destes compostos pode ser feita usando solventes industriais tais como DMF e NMP. Altos rendimentos podem ser obtidos com o uso de fluidos pressurizados, como o propano, que tem a vantagem adicional de evitar a formação de azeótropos comumente encontrados nestes sistemas. Neste trabalho, dados de comportamento de fases de sistemas binários e ternários envolvendo propano, DMF, NMP e metanol são reportados. O método empregado foi o estático-sintético, que consiste em determinar a pressão de transição para uma dada temperatura e composição global do sistema. As temperaturas averiguadas variam de 323,15 K até 393,14K. Pressões de transição de até 160 bar foram observadas. Os resultados mostram que os sistemas binários Propano – DMF e Propano - NMP apresentam comportamento semelhante, como a presença de uma curva de transição do tipo UCST e a presença de um ponto crítico terminal superior (UCEP) em temperatura superior a temperatura crítica do propano. As pressões de transição dos sistemas com DMF são menores do que aquelas encontradas em sistemas com o NMP. A presença do metanol diminui a região de imiscibilidade líquido-líquido. As características dos envelopes de fase encontrados sugerem que os sistemas binários Propano - DMF e Propano - NMP apresentam um diagrama de fase do Tipo III de acordo com a classificação de van Konynenburg e Scott.

Palavras Chave: Equilíbrio de fase, Alta pressão, Propano, DMF, NMP, Metanol.

ABSTRACT

ABSTRACT

The process design that involves fluid mixtures at high pressure requires a previous knowledge of the phase equilibrium behavior. Heavy fraction of Petroleum is characterized by high content of aromatics compounds, especially those containing of nitrogen and sulfur. High yields can be achieved by use of compressed fluid like propane. Furthermore the use of propane avoid the azeotrope formation commonly related at low pressure. In this work, phase equilibria data at high pressure of binary and ternary systems involving Propane, DMF, NMP. The influence of methanol addition as co-solvent is investigated too. The temperature and global propane molar fraction ranges investigated are 323,15 K – 393,15 and 0,1 – 0,998, respectively. The static-synthetic method which consist of determination of phase envelop without sampling, was used. Liquid-liquid, liquid-vapor and liquid-liquid-vapor transition were visually detected with pressure transition up to 160 bar. Results show that the binary and ternary systems have similar behavior, with an Upper Critical Solution Temperature transition curve and an upper critical end point at temperature higher than the propane critical temperature. The system with DMF presents lower pressure transition when compared to the system with NMP. The presence of methanol reduces the liquid-liquid immiscibility region in both systems. The features of phase envelop of binary system plotted in a P-T diagram suggests that these present a Type III behavior according to the van Konynenburg -Scott classification.

Key words: Phase Equilibria, high pressure. Propane, DMF. NMP, Methanol.